Э. КРЕЛЬ

# РУКОВОДСТВО ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

# HANDBUCH DER LABORATORIUMS-DESTILLATION

von

ERICH KRELL

1958
VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN
BERLIN

*Э. Крель*

# РУКОВОДСТВО ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
В. Р. РУЧИНСКОГО и О. С. СОЛОВЬЕВОЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
*канд. тех. наук* В. М. ОЛЕВСКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Москва 1960*

Книга представляет собой монографию, содержащую новейшие материалы по методам, аппаратуре и технике проведения процессов дистилляции и ректификации. Приведены методы расчета лабораторной ректификационной аппаратуры, способы определения ее эффективности, а также сведения по автоматизации процессов ректификации. Монография снабжена большим количеством рисунков и чертежей различных аппаратов для перегонки, часть из которых стандартизована.

Монография может быть использована работниками научно-исследовательских и учебных институтов, а также заводских лабораторий при решении различных вопросов разделения продуктов методами дистилляции и ректификации.

Редакция литературы по химии

# ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Перегонка является одним из важнейших технологических процессов и широко применяется в промышленности и лабораториях.

Хотя техника перегонки имеет многовековую историю, однако наибольшие успехи в этой области были достигнуты в последние десятилетия и неразрывно связаны с бурным развитием химии. Создание промышленности синтетических материалов и полупроводников выдвинуло повышенные требования к чистоте выделяемых продуктов и привело в свою очередь к разработке новой высокоэффективной ректификационной аппаратуры и более совершенных методов разделения.

В послевоенные годы издан ряд монографий, подробно излагающих теоретические основы перегонки: «Теория перегонки и ректификации» А. М. Трегубова, «Дистилляция и ректификация» Н. И. Гельперина, «Курс теории перегонки и ректификации» С. А. Багатурова, «Теория разделения изотопов в колоннах» А. М. Розена и др., однако вопросы современной техники лабораторной ректификации освещены пока еще недостаточно. Ценная монография М. И. Розенгарта «Техника лабораторной перегонки и ректификации», изданная в 1951 г., не охватывает многочисленных работ последних лет; сказанное полностью относится также к сборнику «Перегонка» (под редакцией А. Вайсбергера, 1954 г.), являющемуся переводом американского издания 1951 г. и составленному преимущественно на основе работ американских исследователей.

Предлагаемое вниманию читателя «Руководство по лабораторной ректификации» Э. Креля (Германская Демократическая Республика) в значительной степени восполняет указанный пробел.

В главах 1—2 даны общий обзор и краткий очерк по истории перегонки. В главе 3 приведены предложения автора по унификации лабораторной аппаратуры и терминологии. В главе 4 изложены физико-химические основы процесса перегонки и различные методы расчета колонок. В главах 5—6 рассмотрены процессы перегонки. В главах 7—8 описаны лабораторная аппаратура, контрольно-измерительные приборы и методы автоматического контроля и регулирования ректификационных установок.

Глава 9 содержит полезные советы относительно планировки и оборудования дистилляционных лабораторий, а также по монтажу и эксплуатации лабораторных установок. В приложении приведены номограммы и таблицы, необходимые для практических расчетов; в качестве источника данных по равновесию пар—жидкость, которых почти нет в книге Э. Креля, можно рекомендовать «Справочник по равновесию между жидкостью и паром» В. Б. Когана и В. М. Фридмана.

Следует отметить, что автор при написании книги сравнительно широко использовал советскую научно-техническую литературу, хотя обзор советских работ и нельзя считать полным.

К несомненным достоинствам книги следует отнести рекомендации автора по унификации лабораторной аппаратуры и терминологии, а также по автоматизации ректификационных установок, проходящие красной нитью через всю монографию; эти вопросы являются не менее актуальными и у нас и заслуживают особого внимания.

Можно также полностью согласиться с выводом автора о целесообразности сочетания ректификации с хроматографией, особенно при разделении многокомпонентных и азеотропных систем.

Наряду с этим книга не свободна от ряда недостатков и неточностей. В частности, в ней недостаточно полно освещены термодинамика растворов и методы исследования фазового равновесия пар—жидкость. Недостаточно четко изложены вопросы моделирования, связанные с перенесением результатов лабораторных исследований в промышленность. Незаслуженно кратко рассмотрена укрупненная ректификационная аппаратура, которая широко используется на практике.

При переводе книги была использована терминология, наиболее употребительная в советской литературе.

В процессе перевода автор внес ряд полезных изменений и дополнений, особенно в главы 4, 6 и в приложение, что, безусловно, улучшило русское издание монографии. Перевод глав 1—4 выполнен О. С. Соловьевой, а глав 5—9 и приложения — В. Р. Ручинским.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность доктору технических наук М. Э. Аэрову за просмотр части рукописи и ряд ценных советов.

Монография Э. Креля, несомненно, будет полезна широкому кругу работников научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и заводских лабораторий, практическая деятельность которых связана с ректификацией.

*В. Олевский*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

За последние тридцать лет развитие лабораторной и промышленной ректификации так прогрессировало и в этой области произошла настолько глубокая специализация, что обзор данного вопроса составил обширную монографию.

Настоящее руководство возникло в результате изучения обширной специальной литературы (с охватом по 1957 г.) и на основе собственного многостороннего опыта, приобретенного в результате работы в качестве руководителя различных лабораторий ректификации, в задачу которых входило решение сложных процессов разделения. Оно было написано специально для химических и физических факультетов высших учебных заведений, но инженеры-химики и техники, работающие в лабораториях и на заводах химической промышленности, также найдут в нем ответы на многочисленные интересующие их вопросы.

Ввиду многообразия процессов перегонки стандартизация основных понятий, приборов и методов работы стала необходимой. Поэтому я сознательно заострил в книге внимание на преимуществах стандартизации в надежде на то, что совместные усилия по стандартизации будут способствовать дальнейшему расширению и успешному проведению исследовательских работ. Только в результате коллективных усилий возможно быстрое разрешение еще не решенных проблем современной лабораторной ректификации.

Для меня является большой радостью и честью то, что моя книга переведена на русский язык; в настоящее время готовятся ее издания также на польском, словацком, английском и китайском языках.

Работая в настоящее время в области разделения изотопов методами ректификации, я уже в течение ряда лет поддерживаю тесный научный контакт с советскими коллегами и со специалистами стран народной демократии. Я надеюсь поэтому, что русское издание руководства по лабораторной ректификации будет способствовать еще большему сближению и более широкому обмену опытом между нашими странами с целью дальнейшего развития теории лабораторной ректификации.

Приношу свою особую благодарность редактору русского издания В. М. Олевскому, способствовавшему быстрому выпуску моей книги. Выражаю также благодарность переводчикам и Издательству за тщательное и добросовестное выполнение работы.

*Э. Крель*

Германская Академия Наук, Берлин,
Институт физических методов разделения, Лейпциг

# ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее руководство имеет своей целью дать возможно более полное введение в лабораторную ректификацию; в нем освещены новейшие достижения науки и техники с охватом специальной литературы по 1955 г. включительно. Насколько представлялась возможность, учтены также и работы 1956—1957 гг. В книге излагаются, только общепризнанные факты и выводы, так как по многим проблемам дистилляции и ректификации до сих пор еще нет ясного толкования и мнения разных исследователей расходятся. В книгу включены, однако, новые, уже отчетливо выявившиеся направления развития в области ректификации, чтобы тем самым стимулировать дальнейшие исследования. Ввиду наличия обширного материала мне пришлось подойти критически к его отбору. Как правило, я старался избегать усложнения текста весьма трудными, но редко применяемыми на практике расчетами. Уравнения и методы расчета, облегчающие практическую работу в лаборатории, я пытался изложить в легкодоступной форме. Читатели, интересующиеся математической обработкой материала и специальными вопросами, смогут углубить свои знания, познакомившись с оригинальными работами, упомянутыми в списке литературы.

Данное руководство предназначено в основном для физиков, химиков и инженеров химической промышленности и научно-исследовательских институтов и лабораторий, в задачу которых входит проведение ректификации в лабораторном и полупромышленном масштабе. Учащиеся высших и средних технических учебных заведений, химики-техники и лаборанты смогут в этом руководстве получить ответ на многие вопросы, связанные с практическим проведением лабораторной ректификации и с расчетами процессов разделения. Надеюсь, что это руководство послужит советчиком и путеводителем при разработке усовершенствованных и более экономичных методов разделения.

Выражаю мою особую благодарность профессору, доктору технических наук Э. Лейбницу за его благосклонное внимание к этой книге, за его ценные указания и постоянную поддержку. Большое количество экспериментальных данных, приведенных в книге, получено в период моей деятельности в качестве руководителя

лаборатории ректификации Института органической химической промышленности. Я приношу благодарность всем моим коллегам по работе, способствовавшим в порядке дискуссии выяснению целого ряда проблем по технике ректификации, особенно Отделу лабораторных приборов Германского комитета норм и стандартов, за помощь в вопросах стандартизации. Приношу также благодарность фирмам, выпускающим лабораторное оборудование, за любезное предоставление каталогов и иллюстративного материала.

Берлин,
1 октября 1957 г.

*Э. Крель*

Институт физических методов разделения,
Лейпциг

# 1 ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция и ректификация относятся к наиболее важным физическим методам разделения, применяемым в химической промышленности, а следовательно, в заводских и исследовательских лабораториях; однако, несмотря на это, в лабораторной практике часто еще используют малоэффективные с современной точки зрения приборы для перегонки. Большей частью не производят также и расчетов процессов разделения; чаще всего работу проводят чисто эмпирически, на основании практического опыта.

Однако за последние 30 лет в этой области выполнена большая исследовательская работа. Теперь имеются уже современные сборные приборы из стандартных деталей, а также полностью автоматизированные установки и высоковакуумные аппараты; разработаны методы расчетов, созданы разнообразнейшие лабораторные способы разделения — от микродистилляции с загрузкой менее 1 *г* до непрерывных процессов с пропускной способностью до 5 *л/час*, от ректификации сжиженных газов при низких температурах и до высокотемпературной ректификации смол, от перегонки при атмосферном давлении и до молекулярной дистилляции при давлениях ниже $10^{-4}$ *мм* рт. ст. Усовершенствованы избирательные методы разделения; путем изменения соотношения давления паров теперь удается разделять смеси таких веществ, которые до сих пор не поддавались разделению обычными способами.

Классические работы по лабораторной ректификации Рехенберга [1] и Янга [2], содержащие прекрасные обзоры по теории и практике ректификации, включая описание промышленных установок, уже во многих отношениях устарели; особенно это касается расчетов и описанной аппаратуры. Руководства, изданные Торманом [3], а также Бэджером и Мак-Кэбом [4] примерно в 1930 г., содержат графические методы расчета по Мак-Кэбу и Тиле [5], которые до сих пор еще применяются и представляют большую ценность благодаря ясному изложению. Но эти руководства в основном посвящены промышленной ректификации, в них не учтены специфические условия лабораторной ректификации. Большим стимулом к дальнейшему развитию исследований в области лабораторной ректификации послужили работы Янцена и его учеников. В монографии [6], изданной Германским обществом

химического машиностроения (Dechema), Янцен в 1932 г. подробно изложил сформулированные им еще в 1923 г. [7] основные требования, которые необходимо предъявлять к ректификационной колонке; эти требования справедливы еще и сейчас. Более поздние работы Киршбаума [8] и Якобса [9] имеют промышленный уклон, как и книга Робинзона и Джиллиленда [10], в которой наряду с подробно изложенной теоретической частью рассматриваются сложные проблемы разделения многокомпонентных смесей, а также методы азеотропной и экстрактивной ректификации. Все эти руководства требуют у читателя наличия знаний по основам теории и практического опыта в области техники ректификации. Такие же требования предъявляются к читателю и в более обширном, опубликованном в 1944 г. труде Шульце и Штаге [11] по проблемам ректификации, и в брошюре по обмену опытом, подготовленной Торманом [12] и выпущенной Германским обществом химического машиностроения под названием «Методы работы и приборы для дистилляции и ректификации», которые охватывают и лабораторные методы перегонки, а также в брошюре «Ректификация как промышленный метод разделения» [13], предназначенной для работников промышленности. Масштаб развития техники ректификации в период 1920—1944 гг. виден из литературного обзора, составленного Штаге и Шульце [14] на основании анализа примерно 2300 основных работ по теории, аппаратуре и методам дистилляции и ректификации. Обзоры мировой литературы по дистилляции и ректификации за 1941—1945 и 1946—1952 гг. составлены в виде кратких рефератов А. Роз и Е. Роз [15]; первый выпуск содержит рефераты 1000 работ, второй—5000 работ. В отношении констант различных веществ и методов расчета имеются ценные указания в справочнике техника по минеральным маслам Орличека и Пёля [16], содержащем обстоятельную главу по процессам испарения смесей и фазовым равновесиям. Современное состояние техники ректификации как в лабораторных, так и в промышленных масштабах очень хорошо представлено в обзоре Зигварта [17], составленном для Ульмановской энциклопедии технической химии. Теория ректификации и экстракции изложена со строго термодинамической точки зрения в книгах Кортюма и Бухгольц-Майзенхаймера [18] и Бошняковича [19].

Известные каждому студенту-химику книги Гаттермана и Виланда [20] и Виттенбергера [21] дают практические сведения для химика-органика, но, к сожалению, в них содержатся лишь весьма краткие обзоры по практике ректификации. В пособиях по методам лабораторной техники Вейганда [22] и Бернгауэра [23] кратко описаны и современные приборы и методы. Но исчерпывающего руководства по вопросам лабораторной ректификации, включая и методы расчетов, до сих пор не существовало. Лишь в работах Карни [24] и Розенгарта [25], а также Роза с сотрудниками [26]

были систематически изложены специфические вопросы лабораторной ректификации. Когда рукопись настоящей книги была уже закончена, появилась ценная работа Вебера [27] по вопросу получения эфирных масел путем ректификации. По этой причине, к сожалению, не удалось привести подробный анализ этой работы.

Несмотря на наличие вышеперечисленных ценных работ, ощущалась необходимость в создании руководства по технике лабораторной ректификации для неподготовленного в этой области читателя. Данная книга содержит описание методов определения давления паров и кривых равновесия, подробное изложение непрерывных и избирательных методов разделения, а также специальную главу по контрольно-измерительным приборам и регуляторам. Настоящая обобщающая работа должна помочь устранить ряд неверных представлений о данном процессе разделения, на который оказывают влияние многочисленные факторы, и послужить обстоятельным руководством для практического проведения различных, в том числе и сложных, процессов ректификации.

Вторая глава «Из истории лабораторной ректификации» одновременно знакомит с общими принципами этого процесса, а в третьей главе объясняются различные понятия и устанавливаются единицы измерений и буквенные обозначения в уравнениях. В книге уделено особое место вопросам стандартизации, так как это дает возможность путем типизации определенных приборов и методов работы получать сравнимые данные, которые могут служить фундаментом для дальнейших исследований. После изложения физических основ процесса разделения и характеристики подлежащих разделению смесей рассмотрены с различных точек зрения общие и избирательные способы ректификации, которые дают возможность осуществлять самые разнообразные процессы разделения (главы 4—6). В двух последующих главах описаны необходимые для проведения процесса разделения приборы и аппараты, включая все вспомогательные детали, а также контрольно-измерительные приборы. Наконец, девятая глава касается вопросов, которые необходимо учитывать при оборудовании лаборатории и эксплуатации установок для ректификации.

При изложении материала обращено особое внимание на взаимосвязь процессов лабораторной, полупромышленной и промышленной ректификации, поскольку лабораторная ректификация во многих случаях действительно является предварительным этапом промышленной ректификации. Ранее в лабораториях часто разрабатывали методы ректификации, не имеющие никакой связи с промышленностью; в результате при использовании данных лабораторных опытов в промышленных условиях нередко возникали значительные трудности. Если же при разработке лабораторных способов, имеющих промышленную перспективу, заранее ориентироваться на последующую реализацию их в промышленности,

то можно при этом сэкономить значительные средства и много времени, а результаты лабораторных опытов можно без значительных исправлений положить в основу расчетов промышленных процессов. Это не исключает, конечно, и таких моментов, когда преднамеренно выбирают условия, совершенно неэкономичные с точки зрения промышленной ректификации, как, например, при аналитической ректификации. Только глубокое знание внутренней взаимосвязи всех элементов процесса разделения даст возможность определить для любого процесса ректификации оптимальные условия. Данная книга должна помочь приобрести эти знания.

Требующиеся при работе таблицы и стандарты приведены в виде приложения в конце книги.

## ЛИТЕРАТУРА


1. von Rechenberg C., Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Selbstverlag von Schimmel & Co., Miltitz (1923).
2. Young S., Theorie und Praxis der Destillation, Verlag Julius Springer, Berlin (1932).
3. Торман К., Перегонка и ректификация, 2-е изд., Химтеоретиздат (1935).
4. Бэджер В., Мак-Кэб В., Основные процессы и аппараты химических производств, Госхимтехиздат, Москва — Ленинград (1933).
5. McCabe W. L., Thiele E. W., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 17, 605 (1925).
6. Jantzen E., Dechema Monographie, Bd. 5, Nr. 48 (1932).
7. Jantzen E., Angew. Chem., 36, 592 (1923).
8. Kirschbaum E., Destillier- und Rektifiziertechnik, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg (1950).
9. Jacobs J., Destillier- und Rektifizieranlagen, Verlag von R. Oldenbourg, München (1950).
10. Robinson C. S., Gilliland E. R., Elements of Fractional Distillation, McGraw-Hill Book Co., New York, Toronto, London (1950).
11. Schultze Gg. R., Stage H., Die Kolonnendestillation im Laboratorium, VDI Forschungsheft 424, VDI Verlag GmbH, Berlin (1944).
12. Bearbeitet von Thormann K., Dechema-Erfahrungsaustausch, Laboratoriumstechnik. Arbeitsmethoden und Geräte. «Destillieren und Rektifizieren», Dechema, Frankfurt/Main, Sept. 1950.
13. Bearbeitet von Thormann K., Dechema-Erfahrungsaustausch. Techn. Apparate und Anlagen. Trennen flüssiger Mischungen, Destillieren, Betriebstechnik. Dechema, Frankfurt/Main, August 1952.
14. Stage H., Schultze Gg. R., Die grundlegenden Arbeiten über Theorie, Apparate sowie Verfahren der Destillation und Rektifikation, VDI-Verlag GmbH, Berlin (1944).
15. Rose A., Rose E., Distillation Literature Index and Abstracts 1941—1945, Distillation Literature Index and Abstracts 1946—1952, Applied Science Laboratories, Inc. State College, Pennsylvania (1953).
16. Orlicek A. F., Pöll H., Hilfsbuch für Mineralöltechniker, 1. Bd.: Die Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen, Mineralölprodukten und Hilfsstoffen, Springer-Verlag, Wien (1951).

17. S i g w a r t K., «Destillation und Rektifikation» in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik, Bd. 1, S. 429—470, Verlag Urban & Schwarzenberg, München—Berlin (1951).
18. K o r t ü m G., B u c h h o l z-M e i s e n h e i m e r H., Die Theorie der Destillation und Extraktion, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg (1952).
19. Б о ш н я к о в и ч Ф., Теоретическая термодинамика, т. 1—2, Госэнергоиздат, Москва — Ленинград (1955—1956).
20. Г а т т е р м а н Л., В и л а н д Г., Практические работы по органической химии, 5-е изд., Госхимиздат, Москва — Ленинград (1948).
21. W i t t e n b e r g e r W., Chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1950).
22. В е й г а н д К., Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, Москва (1951—1952).
23. B e r n h a u e r K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1947).
24. C a r n e y Th. P., Laboratory fractional distillation, The MacMillan Company, New York (1949).
25. Р о з е н г а р т М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, Москва — Ленинград (1951).
26. R o s e A., R o s e E., et al., Technique of organic chemistry, Volume IV, «Distillation», Interscience Publishers, Inc., New York (1951).
27. v o n W e b e r U., Gewinnung ätherischer Öle durch Destillation, in Gildemeister E., Hoffmann Fr., bearbeitet v o n T r e i b s W., Die ätherischen Öle, Akademie-Verlag, Berlin (1956).

# 2 ИЗ ИСТОРИИ ЛАБОРАТОРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ (С ДРЕВНЕЙШИХ ВРЕМЕН ДО 1920 г.)

Изучение развития какой-либо химической отрасли на протяжении веков представляет интерес не только с исторической точки зрения; сравнение с современностью часто наводило на новые идеи, которые были положены в основу дальнейших исследований. Исторический обзор особенно ценен как введение в такую специальную отрасль химической техники, какой является ректификация. Мы постоянно являемся свидетелями того, как человеческая мысль на основе уже имеющегося материала изыскивает все новые пути разработки более экономичных технологических способов и повышения производительности аппаратуры [1].

В данном обзоре автор не стремился дать полную хронологию событий и лингвистически объяснить происхождение специальных терминов, он скорее пытался возможно более точно проследить пути развития лабораторных, а также и полупромышленных методов и аппаратов и связать их с современным уровнем техники [2].

Перегонкой занимались еще древние египтяне, считая ее своего рода искусством, а жрецы в храмах изучали и охраняли это искусство как тайную науку. Индийцы, персы и китайцы также, по-видимому, очень давно начали пользоваться аппаратами для перегонки. По мнению Шеленца [3], изобретение перегонки следует приписать персам, которые, очевидно, вначале использовали это ремесло для получения розовой воды. Шеленц считает, что принцип перегонки впервые был использован при перегонке древесины, и в этом отношении его мнение совпадает с данными Липмана [4], который сообщает, что сведения о перегонке с опускающимся потоком паров можно найти еще в папирусе Эберса («Papyrus Ebers»), относящемся примерно к 1500 г. до нашей эры. Поэтому можно утверждать, что история перегонки насчитывает почти 3500 лет. Следует учесть, что в те времена слову «дистилляция» (перегонка) придавали более широкое значение; под ним понимали все известные тогда процессы разделения. Это слово можно перевести как «разделение по каплям»; алхимики понимали под словом «дистилляция» более или менее тонкое разделение веществ. Поэтому словом «дистилляция» обозначали также процессы фильтрования, кристаллизации, экстракции, а также отжимание масла. Но мы будем рассматривать историю дистилляции (пере-

гонки) только в современном смысле этого слова, т. е. как историю разделения веществ путем испарения и конденсации паров; по этому определению дистилляция с опускающимся потоком паров действительно представляет собой процесс дистилляции в современном его понимании.

Самыми древними областями применения перегонки были изготовление розового и других эфирных масел, получение пресной воды

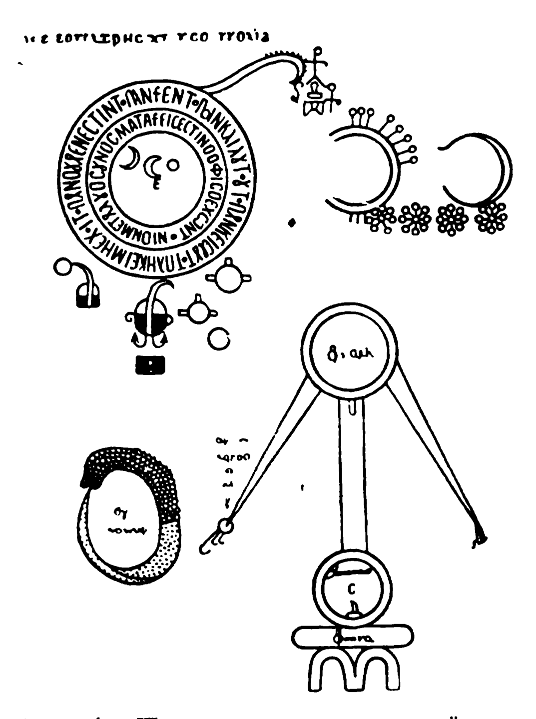


Рис. 1. «Шлем» на печи, окруженный магическими знаками. Из работы египетского алхимика-женщины Клеопатры «Приготовление золота» (II век н. э.).

для мореплавателей (Аристотель описывает получение пресной воды из морской воды), а также приготовление алхимиками большого числа микстур и настоев. На рис. 1 изображен так называемый «alembic» (шлем) на печи, окруженный магическими знаками, которым приписывалась особая роль. Рисунок взят из книги египетского алхимика Клеопатры о приготовлении золота, относящейся ко II веку н. э. Типичный прибор этой эпохи приведен на рис. 2*а*; он представляет собой стеклянный дистилляционный прибор с песчаной или водяной баней. Аппараты подобного устройства приме-

няются еще и до сих пор; так, на рис. 2*б* изображен прибор для перегонки ртути. Четыре части этой установки — нагревательная баня, куб (curcurbita), головка (alembicus, шлем) и приемник (receptacula) — до сих пор являются стандартными деталями дистилляционных приборов. Интересно отметить, что и расширение для сбора дистиллата часто используют в различных современных дистилляционных установках. В качестве конструкционного мате-

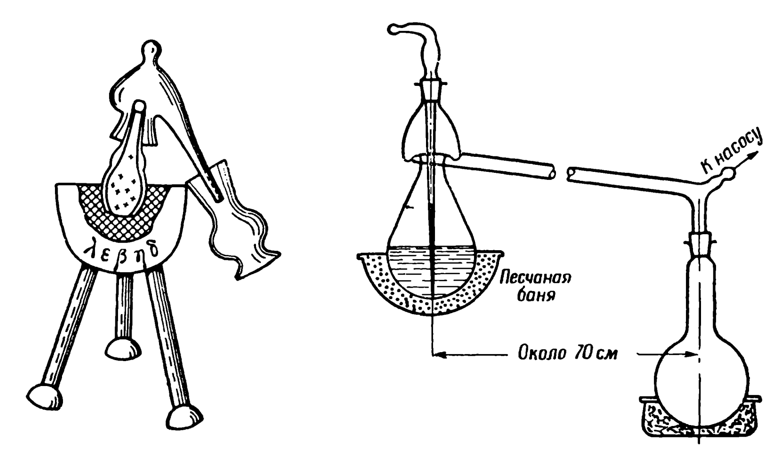



Рис. 2*а*. Стеклянный дистилляционный прибор с песчаной или водяной баней (II век н. э.).

Рис. 2*б*. Прибор для вакуумной перегонки ртути (с целью ее очистки) с расширением для дистиллата (XX век).

риала в древние времена и средние века применяли, наряду с медью, главным образом стекло и керамику.

К 1300 г. были известны следующие два метода дистилляции: per ascensum — дистилляция с поднимающимся потоком паров, per descensum — дистилляция с опускающимся потоком паров.

Способ дистилляции с опускающимся потоком паров был после 1800 г. забыт, хотя для целого ряда процессов разделения он представляет собой оптимальное решение проблемы (рис. 3*а*). В одной конструкции перегонного куба для получения дистиллированной воды, предложенной в 1952 г., мы вновь находим этот принцип, как обеспечивающий полезное использование тепла (рис. 3*б*).

Вскоре после изобретения книгопечатания появился целый ряд книг по дистилляции, в которых отражен уровень развития этой отрасли техники в средние века. Имеются в виду главным образом следующие книги:

Шрик, «Указатель перегнанных вод» (1483 г.):

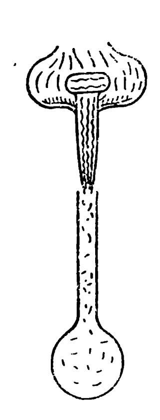


Рис. 3*а*. Сухая перегонка коры и кореньев, основанная на принципе дистилляции с опускающимся потоком паров «per descensum» (1300 г.).

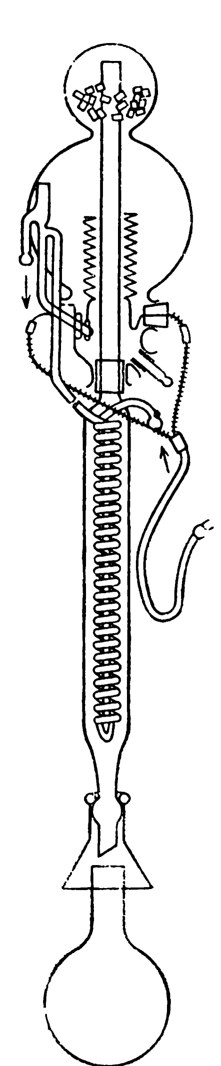


Рис. 3*б*. Аппарат Блома для перегонки воды, основанный на принципе дистилляции с опускающимся потоком паров «per descensum» (XX век).

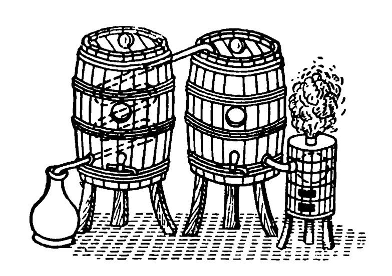


Рис. 4*а*. Деревянный перегонный аппарат со змеевиковым холодильником и выносной топкой (XVII век).

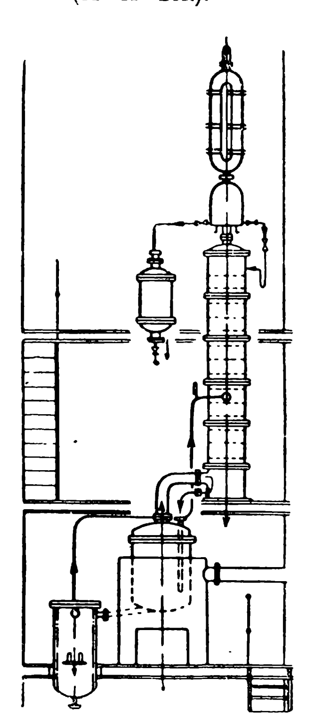


Рис. 4*б*. Выносной испаритель в промышленной ректификационной установке непрерывного действия (XX век).

Брунсвик, «Книга о том, как правильно разгонять отдельные вещества» (1500 г.);

Брунсвик, «Книга истинного искусства дистилляции» (1507 г.);

Ульстад, «Coelum philosophorum» (1528 г.);

Рифф, «Новая большая книга по дистилляции, излагающая правильно обоснованные методы искусственной дистилляции» (1536 г.).

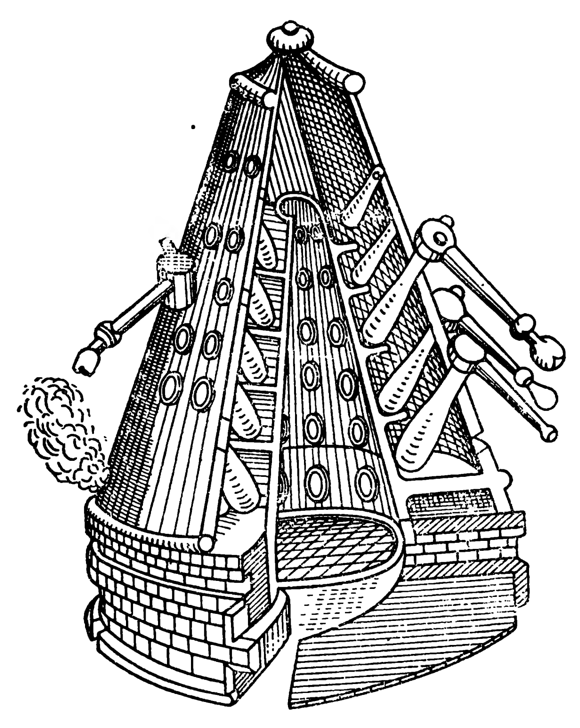


Рис. 5. Террасообразная дистилляционная печь. В середине конуса расположена топка, по бокам — тяги для регулирования температуры. Глиняные полки служат для установки «шлемов» (воздушная баня) (XVI век).

Начиная с XVI века растет разнообразие применяемых вариантов обогрева перегонных кубов. Применяли обогрев с помощью воздушной, водяной, песчаной и зольной бань, для обогрева использовали также восковые свечи. С целью обеспечения непрерывности работы печи оборудовали шахтной топкой. В это время иногда применяли и весьма странные средства нагрева, например подходящее кислое тесто или баню с отходами после выжимания

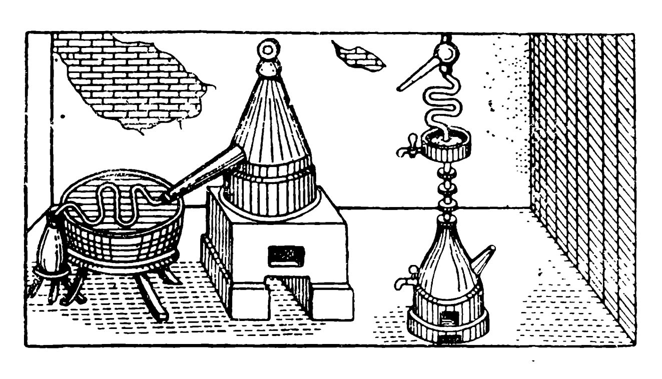


Рис. 6*а*. Полупромышленный и лабораторный дистилляционные приборы, имеющие змеевики с водяным и воздушным охлаждением (XVI век).

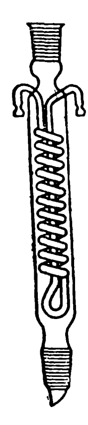


Рис. 6*б*. Змеевиковый холодильник Димрота со стандартными шлифами (XX век).

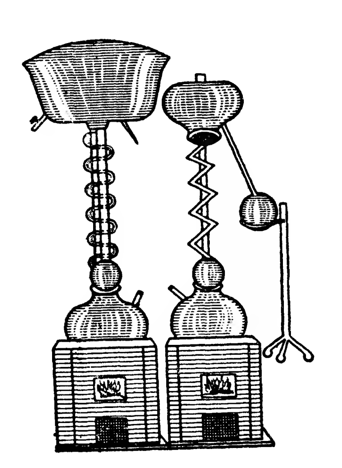


Рис. 7*а*. Дистилляционные приборы, взятые из медицинско-химической фармакопеи. Дистилляционный аппарат с большой головкой в виде «пирога», расположенный на печи, и дистилляционный прибор со «шлемом» и воздушным охлаждением. Паровая трубка зигзагообразной формы. Приемник с передвижным штативом (1709 г.).

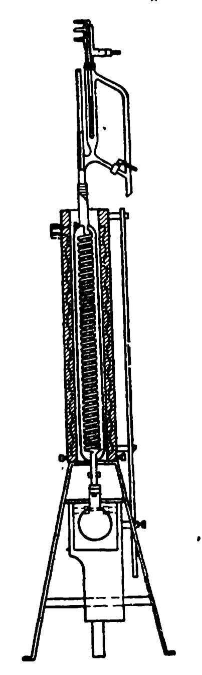


Рис. 7*б*. Дистилляционный аппарат со спиральной трубкой по Янцену (XX век).

фруктов, выделяющими тепло при брожении. В жарких странах для нагрева применяли, например, фокусирующее зеркало; интересно, что в 1943 г. был выдан патент на обогрев дистилляционных приборов с помощью фокусирующего зеркала в форме параболоида. В промышленных установках часто требуется отделять испаритель от куба (рис. 4*б*). Такая аппаратура описана Глаубером (1604—1668 гг.) (рис. 4*а*). Для получения значительных количеств дистиллата еще в XVI веке было принято вести работу одновременно на нескольких дистилляционных приборах, устанавливавшихся в одной печи, имевшей террасообразную форму (рис. 5). Первые попытки применения теплоизоляции, а именно при помощи глины, смешанной с волосом животных, мы встречаем еще у Люлли (1415 г.). В XVI веке было установлено благоприятное действие ступенчатого обогрева, и с этого времени уже стали применять дистилляцию с водяным паром. В крупных масштабах применение пара в качестве теплоносителя началось только после 1800 г.

Для конденсации паров примерно до 1300 г. применяли только воздушное охлаждение. Для лучшего охлаждения паровую трубу при этом удлиняли, а позднее ее стали пропускать через бочку или чан с водой. Наконец пришли к выводу, что самой выгодной формой охлаждаемой трубки является змеевик (рис. 6*а*), подобный тому, который мы и сейчас используем в холодильнике Димрота (рис. 6*б*). В XVI веке на смену пришло непрерывное водяное охлаждение. Было установлено преимущество удлиненной паровой трубки (1709 г.) и частичной конденсации (1648 г.) (рис. 7*а*). Аналогичный современный образец показан на рис. 7*б*. Писсонье ввел в 1770 г. противоточный принцип охлаждения, который мы и теперь еще применяем, например, в известном холодильнике Либиха (рис. 8*б*), применявшемся еще Дарио (1533—1594 гг.) (рис. 8*а*).

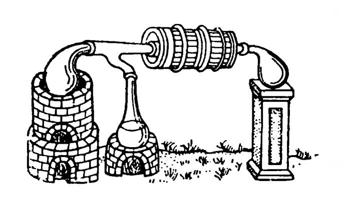


Рис. 8*а*. Холодильник Дарио с непрерывным противоточным охлаждением (XVI век).

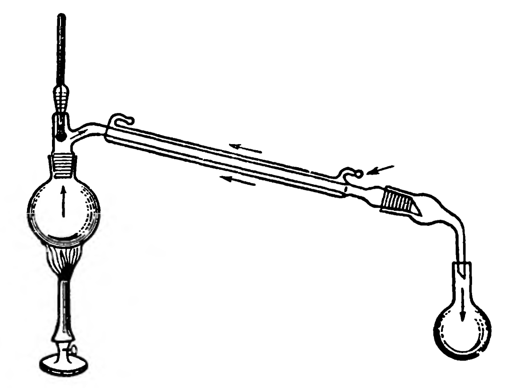


Рис. 8*б*. Противоточный холодильник Либиха (XIX век).

Развитие техники дистилляции в период с XVI по XIX век проходило под знаком усовершенствования ее аппаратурного оформления. Еще в середине XVI века были обнаружены явления коррозии металлических кубов; в связи с этим вскоре же перешли к стеклянным и керамическим приборам. Благодаря Кункелю (1638—1703 гг.) стекло стало преобладающим материалом в лабо-

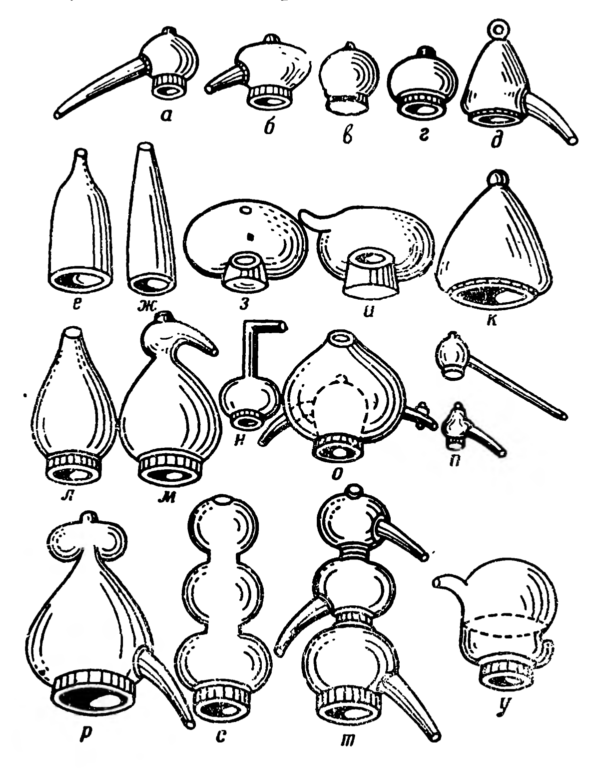



Рис. 9. «Шлемы» (головки) дистилляционных установок, описанные Андреасом Либау около 1600 г.

*а* —«шлем» с длинным носиком; *б* — «шлем» с коротким носиком; *в*, *г*, *з*—глухой «шлем»; *д*—оловянный «шлем»; *е*, *ж* — сублимационные «шлемы»; *и*, *у* — глухой «шлем» с тубусом; *к* — «шлем» в форме колокола; *л* — «шлем» в виде тиары; *м* — оловянный «шлем» с оттянутым наконечником; *н* —«шлем» с патрубком; *о*—«шлем» с охлаждающим устройством; *п* — карликовые формы «шлема»; *р*—глухой «шлем» с носиком; *с*—тройной глухой «шлем»; *т* — тройной «шлем» с носиками.

ратории, которым оно осталось и до наших дней. На рис. 9 показаны разнообразные «шлемы» (головки) дистилляционных установок, применявшиеся в то время. В этот период уже были известны приборы для микродистилляции (рис. 9,*п*). Как выглядела

лаборатория алхимика примерно в 1700 г., показано на рис. 10, изображающем лабораторию аптеки при монастыре капуцинов в Париже. Большое разнообразие дистилляционных приборов

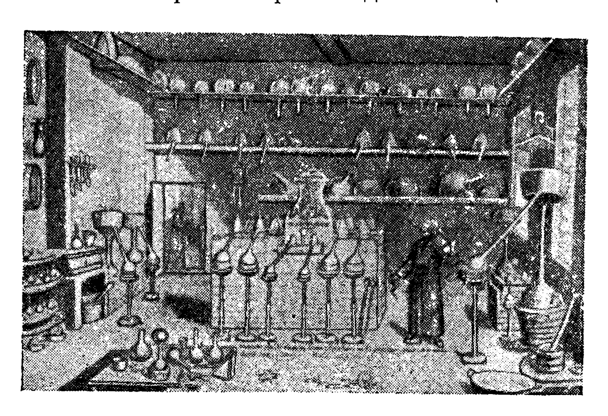


Рис. 10. Лаборатория аптеки при монастыре капуцинов в Париже (около 1700 г.).

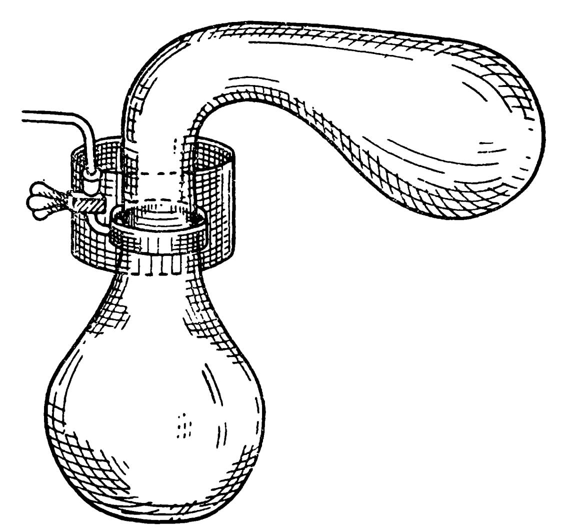


Рис. 11. Прибор Бойля для вакуумной разгонки (1627—1691 гг.).

свидетельствует о том, что дистилляция представляла собой один из излюбленных методов работы в лаборатории. До XVIII века типичные лабораторные приборы оставались полностью идентичными образцам древности, но уже в середине XVIII столетия хими-

ки, например Бом и Вульф, начали создавать новые формы приборов. Систематические опыты по дистилляции впервые стал проводить английский физик Бойль (1627—1691 гг.). Он ставил опыты по дистилляции в вакууме и под давлением (рис. 11). В се-

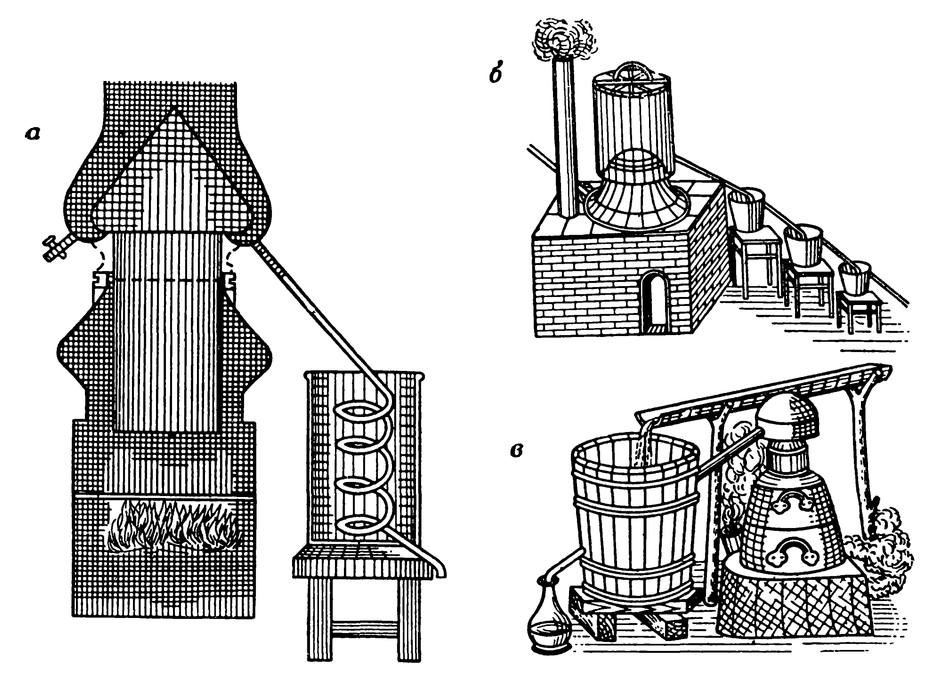



Рис. 12. Полупромышленные дистилляционные приборы XIX века.
*а* — Германия; *б* — Китай; *в* — Болгария.

редине XVIII века был создан целый ряд стандартных приборов, нашедших применение во всех странах (рис. 12). Такие приборы имели диаметр 45—75 *см* и высоту 90—120 *см*. В XIX веке начинается бурное развитие этой отрасли техники, инициаторами которого были французские конструкторы, работавшие в спиртовой промышленности. В результате ряда усовершенствований (Адам, Берар, Перье) в 1813 г. Селье-Блюменталю был выдан патент на ректификационный аппарат непрерывного действия, который в принципе вполне соответствует современным аппаратам (рис. 13). Аппараты для вакуумной ректификации сконструировал в 1828 г. Тритон; следующим усовершенствованием была предложенная Коффи (1830 г.) колонна с ситчатыми тарелками. Принцип барботажных тарелок был использован для промышленных установок Шампенуа в 1854 г. (рис. 14*а*). Этот метод лежит в основе современных промышленных ректификационных колонн наряду с на-

садочными ректификационными колоннами, идея которых принадлежит Илгесу; последний в 1873 г. впервые применил шары в качестве насадки для колонн.

Таким образом, еще в древние времена и в средние века были известны основные принципы перегонки, хотя и в упрощенном

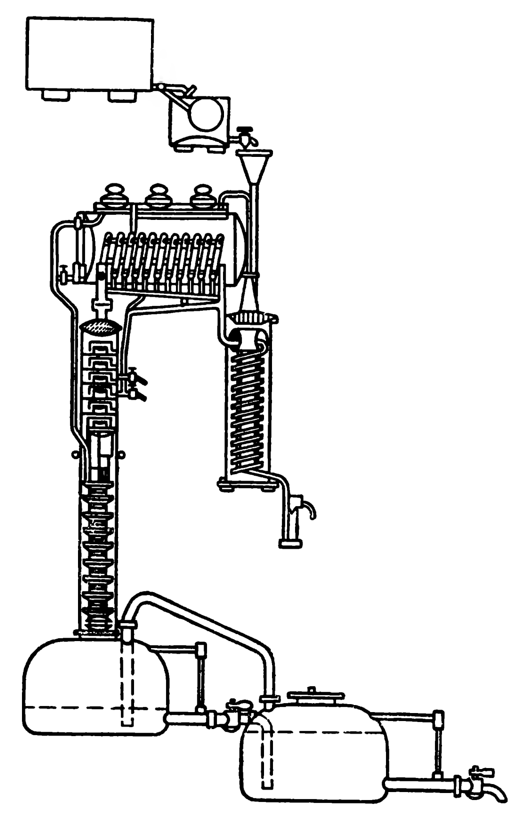


Рис. 13. Ректификационный аппарат непрерывного действия (Селье-Блюменталь, 1813 г.).

аппаратурном оформлении. До середины XIX века лабораторные и полупромышленные дистилляционные приборы отличались друг от друга только размерами. Лишь в период бурного развития органической химии в середине XIX века возникают дистилляционные приборы, предназначенные исключительно для экспериментальных целей в лабораторных условиях. Выдающиеся химики этого периода (до 1900 г. включительно), такие как Кляйзен, Димрот, Глинский, Гемпель, Ле-Бель, Либих, Митчерлих, Мор и Вюрц, создали ряд приборов для лабораторной ректификации. Реторту

стали применять в качестве куба и приемника, а от дистилляционной колбы с боковой трубкой для воздушного охлаждения, через колбу Кляйзена и приставку с шариковым дефлегматором Вюрца пришли к барботажной колонке. Приставки Линнеманна, Глинского, а также Ле-Беля и Геннингера являются прототипом колпачковой колонки (рис. 14*б* и 15). Колонка с насадкой в виде стеклянных шариков была введена в лабораторную практику Гемпелем в 1881 г.

В конце XIX века появилась необходимость сравнения разделяющей способности уже имевшихся многочисленных приставных

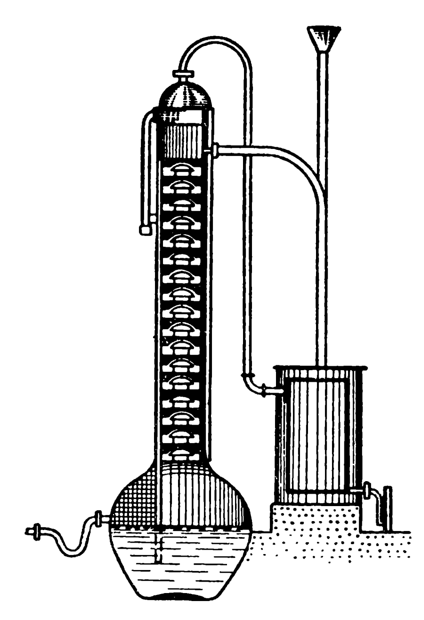


Рис. 14*а*. Колпачковая колонна Шампенуа (1854 г.).

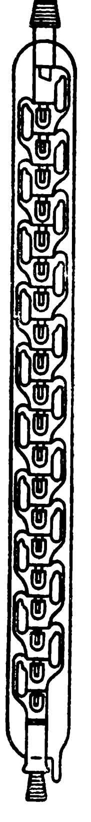


Рис. 14*б*. Стеклянная колпачковая колонка Бруна с 20 реальными тарелками и вакуумной рубашкой (1931 г.).

дефлегматоров. Крайс, Янг и Фридрихс [2] провели измерения, которые охватывают также и производительность холодильников. Наряду с холодильником Либиха приобретает известность холодильник Димрота с охлаждаемым змеевиком (рис. 6*б*), а также холодильник с интенсивным охлаждением Митчерлиха для веществ

с низкой температурой кипения, послуживший образцом для ряда аналогичных конструкций.

В период с 1900 по 1920 г. были сделаны многочисленные изобретения, которые и сейчас еще находят широкое применение, например колонка Янцена (рис. 7*б*), кольца Рашига (1916 г.) и

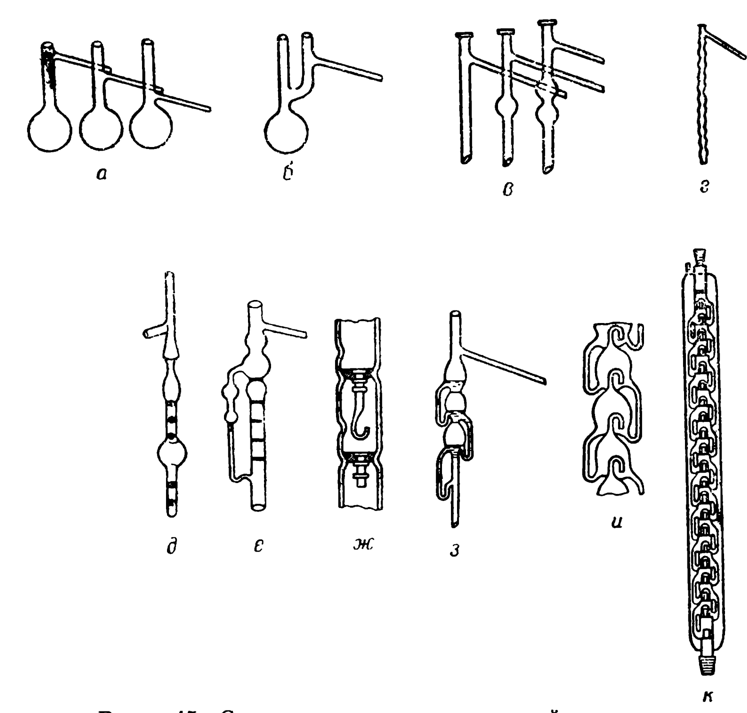
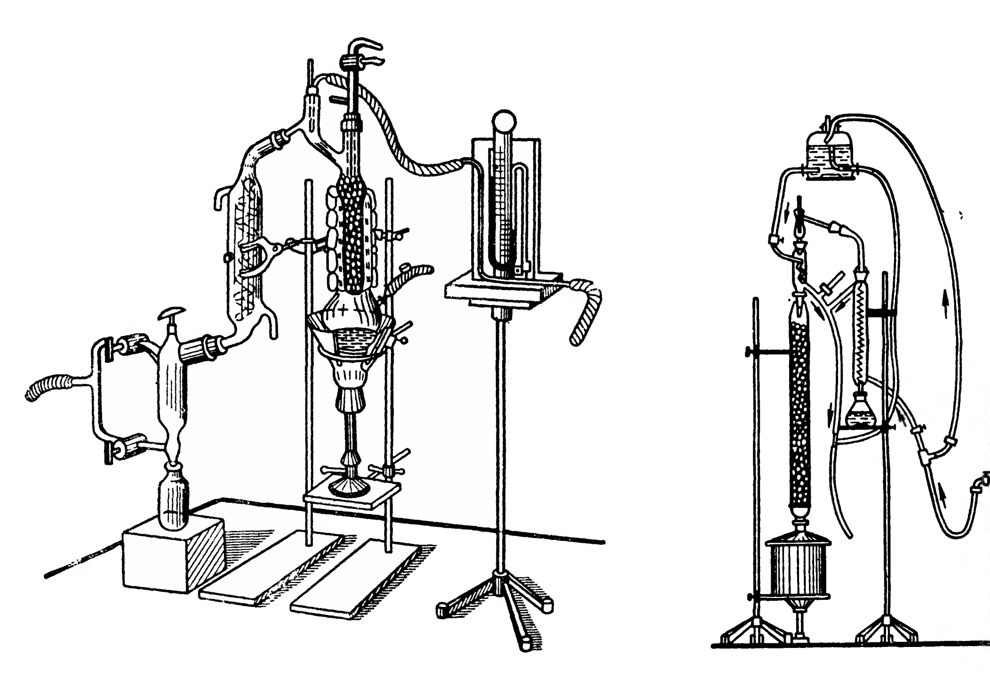



**Рис. 15.** Стадии развития колпачковой колонки.

*а* — перегонная колба с расположенной сбоку трубкой для отвода паров; *б* — колба Кляйзена; *в* — дефлегматор без шариков и с шариками; *г* — приставка с шариковым дефлегматором Вюрца (1854 г.); *д* — дефлегматор Линнемана с ситчатыми тарелками (1871 г.); *е* — дефлегматор Глинского с ситчатыми тарелками (1875 г.); *ж* — барботажная колонка Ле-Беля и Геннингера (1875 г.); *з* — ректификационная колонка Янга и Томаса (1889 г.); *и* — тарельчатая колонка Баума (1910 г.); *к* — колпачковая колонка Бруна (1951 г.).

кольца «Прим» (1919 г.) в качестве насадки. Был усовершенствован обогрев аппаратов и разработаны конструкции регуляторов давления для ректификации в вакууме. На рис. 16*а* показан прибор для вакуумной ректификации, которым пользовался известный специалист по дистилляции Рехенберг в период 1900—1920 гг. Этот прибор, как и ректификационная колонка Эльснерса (рис. 16*б*), демонстрирует уровень развития этой отрасли техники в 1920 г.

Но лишь теоретические работы Янцена и его школы, систематически исследовавших физические основы процесса ректификации,



Р и с. 16*а*. Прибор Рехенберга для вакуумной перегонки (1920 г.) с колонкой Гемпеля и приемником Бертрана.

Р и с. 16*б*. Ректификационная колонка Эльснерса для атмосферного давления и вакуума (1920 г.).

создали предпосылку для широкого развития этой отрасли техники после 1920 г. Период с 1920 г. по настоящее время еще слишком близок к современности, чтобы можно было дать ему историческую оценку. Но нам постоянно приходится констатировать, что наши современные сложные аппараты и методы основаны на тех же самых принципах, что и аппараты прошлых времен [5].

## ЛИТЕРАТУРА


1. Franck H. H., Die Technik, 8, 69 (1953).
2. Krell E., Silikattechnik, 5, 202—207, 300—308 (1954).
3. Schelenz H., Zur Geschichte der pharmazeutisch-chemischen Destilliergeräte, Beil. z. Ber. April 1911, Schimmel u. Co., Miltitz.
4. von Lippmann E. O., Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Verlag Julius Springer, Berlin (Bd. 1 u. 2, 1919, 1931); Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim (Bd. 3, 1953); Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim (Bd. 1 u. 2, 1923, 1953).
5. Forbes R. J., Short History of the Art of Distillation, E. J. Brill, Leiden (1948).

# 3 СТАНДАРТИЗАЦИЯ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

## 3.1 СТАНДАРТИЗАЦИЯ ДИСТИЛЛЯЦИОННЫХ ПРИБОРОВ И МЕТОДОВ

Научное и технико-экономическое значение стандартизации настолько общеизвестно, что, по-видимому, нет необходимости еще раз это подробно обосновывать. Если при выборе дистилляционных приборов обратиться к каталогам лабораторного оборудования, то там можно найти очень много различных конструкций, но, к сожалению, только в редких случаях приводятся точные данные об областях применения и разделяющей способности этих аппаратов. Поэтому неизбежно возникает актуальный вопрос о необходимости типизации и стандартизации этой аппаратуры на основе последних научных достижений. Вызывает удивление, почему промышленность по производству лабораторного оборудования продолжает выпускать целый ряд совершенно нерациональных приборов, представляющих лишь историческую ценность, хотя специалисты по ректификации еще много лет назад доказали низкую эффективность этих приборов. Рабочая группа по дистилляционным и ректификационным приборам в подкомитете по стандартизации лабораторных приборов поставила перед собой задачу провести типизацию и разработать стандарты на дистилляционные приборы, на отдельные элементы колонок и насадку, а также на методы испытания, определение понятий и формульные обозначения. Уже имеется целый ряд готовых стандартов и проектов стандартов на некоторые детали лабораторных ректификационных колонок (см. приложение, табл. I/3, стр. 549).

Путем стандартизации остальных частей аппаратов и комплектных установок была бы создана возможность, применяя дистилляционные приборы одинаковых размеров, получать сравнимые результаты разделения, т. е. вести исследования на одинаковой основе.

Следует настойчиво рекомендовать применение стандартных приборов. Во всех странах наблюдаются стремления к разработке стандартных приборов для различных процессов разделения; благодаря их серийному производству такие приборы будут стоить дешево и они дадут возможность получать сравнимые результаты. Начало в этом отношении было положено приборами Энглера и Американского общества по испытанию материалов (ASTM). Аналогичный прибор можно было бы собрать, например, из стан-

дартных или подготовленных для стандартизации деталей и для работы в вакууме (рис. 17).

Основное преимущество принципа сборных аппаратов из стандартных деталей состоит в том, что это дает возможность быстро и надежно собрать необходимый аппарат и при наличии многих комбинаций обойтись без применения специальной аппаратуры.

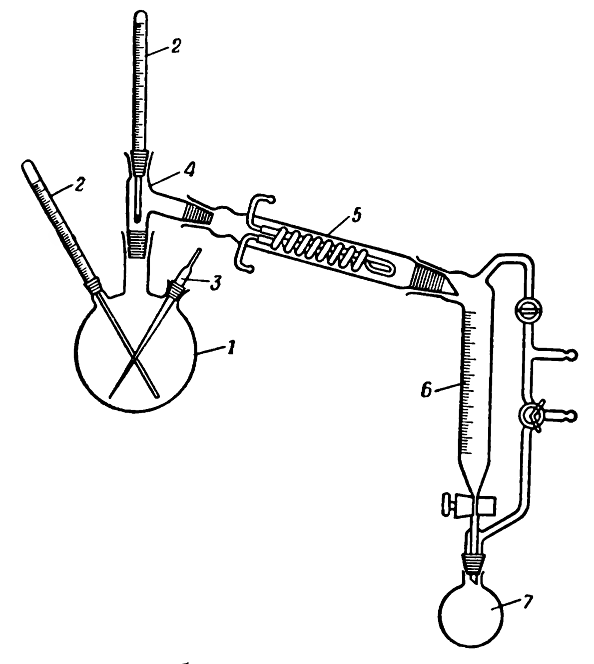



**Рис. 17. Прибор для вакуумной дистилляции из стандартных и предусмотренных для стандартизации деталей.**

*1* — трехгорлая колба NS 29 с двумя боковыми тубусами NS 14,5, DIN 12391; *2* — термометр со стандартным шлифом NS 14,5, проект DIN 12784; *3* — капилляр, проект DIN 12404; *4* — приставной дефлегматор со стандартным шлифом NS 29 и 14,5, проект DIN 12594; *5* — холодильник Димрота, DIN 12591; *6* — вакуум-форштос, проект DIN 12270; *7* — короткогорлая круглодонная колба DIN 12352.

Кроме того, при этом имеется широкая возможность копировать конструкцию промышленных установок. При поломке в этом случае требуется только замена поврежденной детали.

В наши дни в любой лаборатории органической химии, а следовательно, и в любой лаборатории по ректификации, работают почти исключительно на аппаратах со стандартными шлифами. Прекрасное справочное руководство по стандартным лабораторным приборам, главным образом по стандартным шлифам и шлифовым

соединениям, а также по стандартным дистилляционным и экстракционным приборам, кранам, колбам, термометрам и т. д., представляет собой брошюра «Методы работы и приборы — стандартные лабораторные приборы», выпущенная в феврале 1950 г. Германским обществом химического машиностроения. В настоящее время применяются главным образом конусные шлифы (рис. 18),

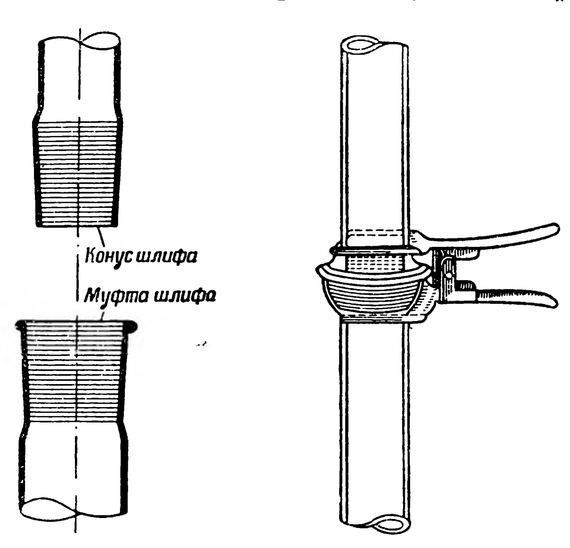



Рис. 18. Стандартный конусный шлиф с конусом 1 : 10.

Рис. 19. Стандартный сферический шлиф с зажимом.

вошедшие в употребление с начала XX века в виде взаимозаменяемых шлифов; что касается новых сферических шлифов (рис. 19), то не существует еще окончательного мнения об их преимуществах и недостатках, поэтому применение их пока ограничено приборами, в которых использование конических шлифов давало бы слишком жесткое соединение. Размеры изготовляемых сферических шлифов указаны в табл. 1.

Соответствующие стандарты разрабатываются.

В проекте стандарта DIN 12240 дано подробное описание типов шлифов и перечисляются возможные области их применения для лабораторных приборов. Размеры взаимозаменяемых стандартных шлифов (конус 1 : 10) указаны в стандарте 12242 (табл. II/3, см. приложение, стр. 550). Для лабораторной ректификации представляют интерес типы 1 и 2, из них преимущественно применяются шлифы 14,5/23, 29/32 и 45/40. Для микро- и полумикроприборов находят применение также шлифы размером NS 7,5/16, 10/19 и 19/26. Следовало бы сделать попытку ограничиться в лабораторных

*Таблица 1*

| Диаметр шара, *мм* | Максимальный диаметр расширения, *мм* | Диаметр стержня (узкой части), *мм* | Заменяет конусный шлиф |
|---|---|---|---|
| 18 | 25 | 12 | NS 14,5 |
| 28 | 35 | 17 | 18,8—24 |
| 35 | 43 | 26 | 29 |
| 49 | 59 | 31 | 34,5 |
| 64 | 76 | 41 | 45 |

приборах общего назначения шлифами размером NS 14,5/23, оправдавших себя и для термометров, и NS 29/32; в этом случае значительно расширится взаимозаменяемость и возможность комбинирования стандартных частей. В «Стандартных приборах дестинорм» (стандарты для дистилляционных приборов) Креля (см. гл. 7) этот принцип выдержан и прекрасно себя оправдал. Для специальных целей, где требуется облегченное разъединение шлифовых соединений, например при ректификации высококипящих смесей и главным образом при работе в высоком вакууме, в стандарте DIN 12243 утверждены стандартные шлифы с конусом 1 : 5. Фридрихс [1] приводит обзор методов испытания и обращения со стандартными шлифами.

Что касается стандартизации методов дистилляции, то известно много общепринятых способов, разработанных для определенных смесей, например для определения процесса выкипания сырой смеси фенолов. Пока стандартизованы лишь следующие испытания пределов выкипания жидких топлив (стандартизованы также и все размеры аппаратов):

DIN 51751 — определение пределов выкипания топлива для двигателей внутреннего сгорания Отто и бензинов.

DIN 51752 — испытание пределов выкипания дизельного топлива и аналогичных материалов.

DIN 51761 — испытание пределов выкипания по Кремеру—Шпилькеру.

Для низкотемпературной ректификации газов имеется проект стандарта DIN 51611 (см. главу 5.31).

## 3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ

Очень часто в опубликованных трудах по вопросам ректификации встречаются различные определения основных понятий,

что нередко приводит к недоразумениям. Даже само понятие «дистилляция» (перегонка) применяется для самых различных процессов разделения, поэтому целесообразно провести принципиальное различие между «прямоточной дистилляцией» и «противоточной дистилляцией» (старое обозначение — ректификация)[1]. Таким образом, термин «перегонка» приобретает значение собирательного понятия для обозначения способов разделения смесей жидкостей испарением и конденсацией отходящих паров. В интересах промышленной ректификации еще в 1943 г. был разработан стандарт DIN 7052 «Разделение жидких смесей дистилляцией и ректификацией», но сейчас он уже не соответствует современному уровню техники ректификации, кроме того, в нем не учитываются специфические условия лабораторной ректификации. Ввиду этого в приложении (табл. III/3, см. приложение, стр. 554) приведены основные понятия и технические термины по технологии и технике лабораторной ректификации. Для более ясного определения спорных обозначений и характеристики новейших избирательных методов разделения определение понятий дается по возможности подробно. Объяснение понятий базируется на предложенной автором терминологии [2], которая в дальнейшем была переработана группой «Приборы для дистилляции и ректификации» подкомитета по стандартизации лабораторных приборов. Понятия, обозначенные звездочкой (*), уже обсуждены и должны быть включены в предусмотренный стандарт.

## 3.3 ОБОЗНАЧЕНИЯ В УРАВНЕНИЯХ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Начиная примерно с 1920 г. число ежегодно публикующихся работ по вопросам техники ректификации непрерывно растет. За последние 10 лет появилось, кроме того, значительное количество книг и статей по термодинамике массо- и теплообмена, в которых в связи с математической обработкой процесса ректификации широко применяются различные буквенные обозначения.

Однако во всех этих работах для выражения одних и тех же понятий используются самые разнообразные формульные обозначения. Это обстоятельство не только затрудняет использование материала, но также приводит к значительной путанице. Совершенно необходимо путем стандартизации важнейших формульных обозначений создать стройную систему, которая значительно облегчит пользование специальной литературой.

Для единиц измерения в международном масштабе введены в качестве стандарта наиболее широко применяемые условные

---

[1]) В дальнейшем изложении нами использованы принятые в советской научно-технической литературе соответствующие термины «дистилляция» и «ректификация». — *Прим ред.*

обозначения. Германский комитет стандартов выпустил в 1933 г. третье издание стандарта 1301 «Условные обозначения единиц измерения».

Для единицы давления недавно было предложено принять 1 *см* вод. ст. (водяного столба) при 4°С равным 1 *гер* [3]. Это условное обозначение, предложенное в честь Отто фон Герике — специалиста в области физики вакуума, означало бы большое упрощение, так как 1 *гер* = 1 *г/см²*, а если сравнить с технической атмосферой, то 1 *ат*=1000 *гер* (см. приложение, табл. IV/3, стр. 569). Далее следует указать, что в международном масштабе также начинают переходить от обозначения объема в кубических сантиметрах (*см³*) к обозначению в миллилитрах (*мл*). Расхождение между 1 *мл* и 1 *см³* практически ничтожно (1 *мл*=1,000027 *см³*). Поскольку в химии и, в частности, в технике ректификации, измерения ведут в литрах, а не в кубических дециметрах, то далее мы будем применять обозначение *мл*.

Формульные обозначения общего характера объединены в стандарте DIN 1304 (третье издание, 1933 г.), где обозначения приведены в основном без ограничения в выборе размерности. Обозначения не имеют индексов, за исключением $c_p$ и $c_v$. Если необходимо охарактеризовать особое состояние или какое-либо обозначение в формуле требует дополнительного подразделения, то соответствующие индексы можно заимствовать из специальных стандартов. Формульные обозначения в DIN 1304 подразделяются на следующие группы:

1. Длина, площадь, объем, угол.
2. Масса.
3. Время.
4. Сила и давление.
5. Температура.
6. Количество тепла, работа, энергия.
7. Электричество и магнетизм.
8. Свет.

Размерности и единицы, относящиеся к учению о теплоте, приведены в стандарте DIN 1345 (октябрь 1938 г.), основные понятия и обозначения в теплопередаче — в стандарте DIN 1341. Объяснения понятий и формульных обозначений, относящихся к технике ректификации, содержатся в следующих стандартах:

DIN 1302 — математические обозначения.
DIN 1305 — вес, масса, количество.
DIN 1306 — плотность, удельный вес.
DIN 1314 — понятия и единицы для выражения давления.
DIN 1319 — основные понятия техники измерения.
DIN 1342 — вязкость.

DIN 1343 — стандартные температуры, давление, состояние.
DIN 1348 — общие физические константы и соответствующие им коэффициенты пересчета и единицы измерения.
DIN 19226—понятия и обозначения в технике регулирования.

Буквенные обозначения в технике ректификации, приведенные в приложении (табл. V/3, стр. 570) и используемые в последующих главах книги, составлены с целью устранения всякой возможности применения одинаковых обозначений для различных понятий. Ввиду того, что немецкого алфавита оказалось недостаточно для всех буквенных обозначений, были использованы частично также греческий алфавит и индексы для возможности дальнейшего варьирования [4].

## 3.4 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ И ПЕРЕСЧЕТЫ КОНЦЕНТРАЦИИ

В технике ректификации принято вести расчеты в мольных долях или мольных процентах (мол.%), так как при определении объема паров, скорости паров, предельной скорости и других величин это очень упрощает расчеты. Далее, поскольку большей частью рассматривают разделение соседних компонентов, то расчеты обычно сводят к двухкомпонентной смеси, причем за второй компонент для многокомпонентных смесей принимают сумму остальных компонентов. В этом случае определяют средний молекулярный вес смесей по уравнению:

$$M_m = \frac{G_1+G_2+G_3}{\frac{G_1}{M_1}+\frac{G_2}{M_2}+\frac{G_3}{M_3}} = \frac{G_1+G_2+G_3}{Mz_1+Mz_2+Mz_3}. \qquad (1)$$

Число молей $Mz = \frac{G}{M}$.

Пример определения среднего молекулярного веса смеси:

$G_1 = 300$ *г* бензола: $\frac{G_1}{M_1} = Mz_1 = \frac{300}{78,11} = 3,84$

$G_2 = 400$ *г* толуола: $\frac{G_2}{M_2} = Mz_2 = \frac{400}{92,13} = 4,35$

$G_3 = 500$ *г* ксилола: $\frac{G_3}{M_3} = Mz_3 = \frac{500}{106,16} = 4,71$

$G_1+G_2+G_3 = 1200$ *г* смеси $\qquad Mz_1+Mz_2+Mz_3 = 12,90$

$$M_1 = 78,11;\ M_2 = 92,13;\ M_3 = 106,16;\ M_m = \frac{1200}{12,9} = 93,0.$$

Концентрации всегда относят, если это особо не оговорено, к нижекипящему компоненту, а состав указывают в объемных, весовых или мольных долях или же в объемных, весовых или

мольных процентах. Под концентрацией понимают отношение количества одного компонента к суммарному количеству всех компонентов.

*Объемная доля*: компонент 1 $Vb_1 = \frac{V_1}{V_1+V_2}$, (2)

компонент 2 $Vb_2 = \frac{V_2}{V_1+V_2}$. (3)

*Весовая доля*: компонент 1 $Gb_1 = \frac{G_1}{G_1+G_2}$, (4)

компонент 2 $Gb_2 = \frac{G_2}{G_1+G_2}$. (5)

*Мольная доля*: компонент 1 $Mb_1 = \frac{Mz_1}{Mz_1+Mz_2}$, (6)

компонент 2 $Mb_2 = \frac{Mz_2}{Mz_1+Mz_2}$. (7)

Если эти доли умножить на 100, то получим соответствующие цифры в процентах.

Пример определения мольной доли и мольного процента для смеси:

Компонент 1: 300 *г* бензола $\frac{G_1}{M_1} = Mz_1 = 3{,}84$,

Компонент 2: $\frac{400 \text{ г толуола}}{700 \text{ г смеси}} \quad \frac{\frac{G_2}{M_2} = Mz_2 = 4{,}35}{Mz_1+Mz_2 = 8{,}19}$,

Мольная доля $Mb_1 = \frac{3{,}84}{8{,}19} = 0{,}47$,

Мольная доля $Mb_2 = \frac{4{,}35}{8{,}19} = 0{,}53$,

Компонент 1, мол. % $= 0{,}47 \cdot 100 = 47{,}0$ мол. %,

Компонент 2, мол. % $= 0{,}53 \cdot 100 = 53{,}0$ мол. %.

Для многокомпонентных смесей знаменатель увеличивается в каждом случае на дополнительное количество компонентов:

Мольная доля $Mb_1 = \frac{Mz_1}{Mz_1+Mz_2+Mz_3}$, (8)

Мольная доля $Mb_2 = \frac{Mz_2}{Mz_1+Mz_2+Mz_3}$, (9)

Мольная доля $Mb_3 = \frac{Mz_3}{Mz_1+Mz_2+Mz_3}$. (10)

Для двойных смесей различные пересчеты проводят по следующим уравнениям, отнесенным к нижекипящему компоненту 1.

*Пересчет вес. % в мол. %:*

$$\text{Мол. }\% = \frac{\frac{G_1}{M_1}}{\frac{G_1}{M_1} + \frac{G_2}{M_2}} \cdot 100. \quad (11)$$

*Пересчет об. % в вес. %:*

$$\text{Вес. }\% = \frac{V_1 \varrho_1}{V_1 \varrho_1 + V_2 \varrho_2} \cdot 100. \quad (12)$$

*Пересчет мол. % в вес. %:*

$$\text{Вес. }\% = \frac{M_1 \cdot Mb_1}{M_1 \cdot Mb_1 + M_2 \cdot Mb_2} \cdot 100. \quad (13)$$

*Пересчет вес. % в об. %:*

$$\text{Об. }\% = \frac{\frac{G_1}{\varrho_1}}{\frac{G_1}{\varrho_1} + \frac{G_2}{\varrho_2}} \cdot 100. \quad (14)$$

*Пересчет мол. % в об. %:*

$$\text{Об. }\% = \frac{\frac{M_1 \cdot Mb_1}{\varrho_1}}{\frac{M_1 \cdot Mb_1}{\varrho_1} + \frac{M_2 \cdot Mb_2}{\varrho_2}}. \quad (15)$$

Ввиду того, что эти пересчеты требуют большой затраты времени, были разработаны различные номограммы, облегчающие и ускоряющие пересчет. При пересчете мольных или весовых процентов в объемные проценты следует учитывать, что пересчеты правильны только в том случае, если при смешении компонентов не происходит изменения объема. Орличек и Пёль [5] разработали номограмму (см. приложение, табл. VI/3, стр. 574), которая находит широкое применение. Области ее использования указаны в табл. 2.

*Таблица 2*

| Пересчет | $Q$ | Для компонента с индексом 1 следует понимать под $Z$ | под $X$ |
|---|---|---|---|
| Мол.% в вес. % | $\frac{M_1}{M_2}$ | $\frac{\text{Вес.}\%}{100}$ | $\frac{\text{Мол.}\%}{100}$ = Мольная доля |
| Об.% в мол. % | $\frac{V_{\text{мол.}_1}}{V_{\text{мол.}_2}}$ | $\frac{\text{Об.}\%}{100}$ | $\frac{\text{Мол.}\%}{100}$ = Мольная доля |
| Об.% в вес. % | $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ | $\frac{\text{Об.}\%}{100}$ | $\frac{\text{Вес.}\%}{100}$ |

Примечание: $M$ — молекулярный вес, $V_{\text{мол.}}$ — мольный объем, $\varrho$ — плотность.

Индекс следует выбирать таким образом, чтобы $Q$ было больше 1. Пользование номограммой иллюстрируется примером, приведенным в табл. VI/3 (см. примечание, стр. 574): скольким вес.% соответствуют 88 мол. %, если компоненты имеют молекулярные веса 150 и 60?

$$M_1 = 150 \quad \frac{M_1}{M_2} = 2{,}5 \quad X = 88 \text{ мол. \%; мольная доля } 0{,}88$$
$$M_2 = 60 \qquad\qquad Z = 94{,}8 \text{ вес. \%; весовая доля } 0{,}948$$

С помощью этой номограммы можно с таким же успехом произвести пересчет вес.% в мол.%, мол.% в об.% и вес.% в об.%.

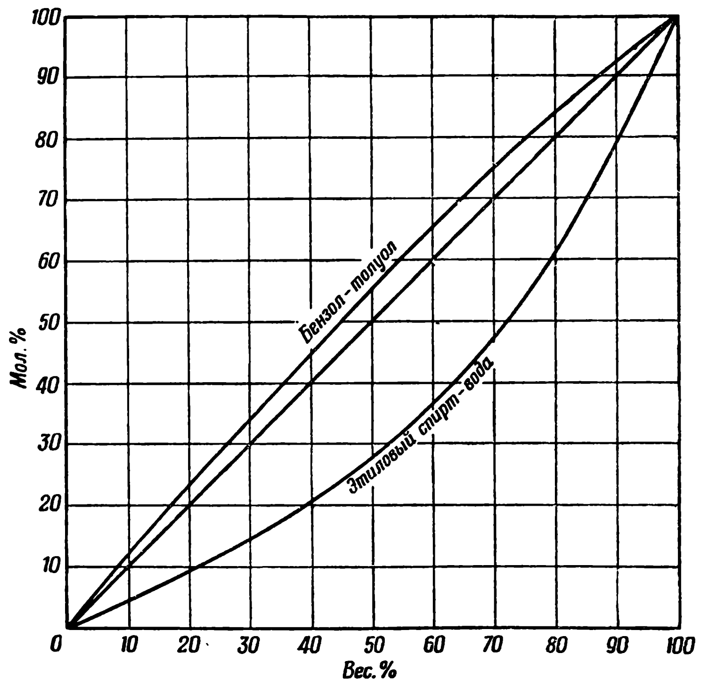



Рис. 20. Кривые для пересчета концентраций нижекипящего компонента из мол.% в вес.% и наоборот.

Для газовых смесей данные в мол.% и об.% следует считать идентичными, поскольку объемы относят к атмосферному давлению, причем удельный объем 1 моля равен 22,4 *л* при 0° и 760 *мм* рт.ст. или 24,4 *л* при 15° и 735,5 *мм* рт. ст.

Особенно удобна круглая номограмма Бэра [6] для пересчета мол.% в вес.% и наоборот, которая позволяет производить определение быстро и надежно; правда, точность определения несколько ниже, чем при расчете.

Пользование номограммой иллюстрируется следующим примером, приведенным в приложении (табл. VII/3, стр. 575).

Скольким мол.% соответствуют 30 вес.% бензола в смеси бензол—толуол?

$$M_1 \text{ бензола} = 78{,}11 \quad \frac{M_1}{M_2} = \frac{78{,}11}{92{,}13} = 0{,}848 \approx 0{,}85.$$
$$M_2 \text{ толуола} = 92{,}13$$

Через точки 30 вес.% нижнего полукруга и 0,85 на горизонтальной оси $\frac{M_1}{M_2}$ проводят прямую, точка пересечения которой с верхним полукругом дает мол.% =33,6.

Часто приходится работать со смесями, количество компонентов в которых остается постоянным, а меняются только их концентрации; в этом случае рекомендуется однажды рассчитанные значения наносить на диаграмму (рис. 20). Диаграмма ясно показывает, что содержание компонентов в мольных и весовых процентах для смеси бензол—толуол отличается значительно меньше, чем в смеси этиловый спирт—вода, что объясняется меньшей разницей молекулярных весов компонентов первой смеси.

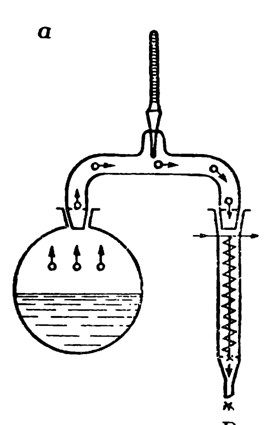
## ЛИТЕРАТУРА

1. Friedrichs F., Die Glashütte, 76, 3—6 (1949).
2. Krell E., Chem. Techn., 6, 452—455 (1954).
3. Gaede W., Gasballast und Vakuumtechnik des Dampfes, München (1950).
4. Krell E., Chem. Techn., 7, 30—32 (1955).
5. Orlicek A. F., Pöll H., Hilfsbuch für Mineralöltechniker, 1. Bd: Die Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen, Mineralölprodukten und Hilfsstoffen, Springer-Verlag, Wien (1951).
6. Baehr H., Chemie-Ing.-Techn., 23, 676 (1953).

# 4 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ

## 4.1 ПРИНЦИПЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ И РЕКТИФИКАЦИИ

Термин «перегонка» можно перевести, как указывалось выше (см. стр. 17), выражением «разделение по каплям». Этот термин имеет, таким образом, собирательное значение для характеристики способов разделения смесей взаимнорастворимых жидкостей путем испарения жидкости и конденсации пара, обогащенного нижекипящим компонентом. Термин «перегонка» не содержит, следовательно, никаких пояснений в отношении техники процесса разделения[1]). В понятиях «дистилляция» и «ректификация» уже



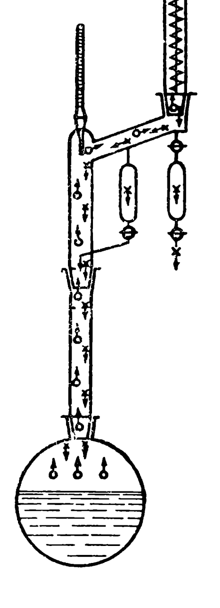




Рис. 21.
*а* — принцип дистилляции; *б* — принцип ректификации.
пар, жидкость.

заключено четкое определение способа работы (рис. 21). Если рассматривать вопрос со строго физической точки зрения, то дистилляция не является обязательно разделением. Например, если чистое жидкое вещество испарить и сконденсировать, полу-

[1]) См. примечание на стр. 36. — *Прим. ред.*

чив конденсат, то мы тоже будем иметь дело с дистилляцией. Ректификация с бесконечным флегмовым числом представляет собой предельный случай без отбора конденсата.

При дистилляции молекулы, отрывающиеся с поверхности испарения, сохраняют одно и то же направление движения до достижения поверхности конденсации, ректификация же основана на том, что поток жидкости — как правило сконденсированных паров — направляется навстречу поднимающемуся потоку паров.

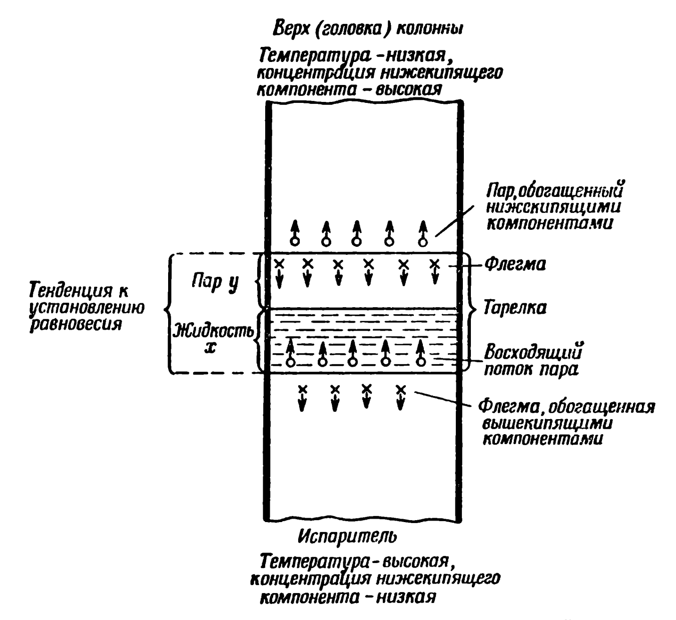



Рис. 22. Схема процесса разделения на одной тарелке методом ректификации.

В то время как дистилляция состоит всего лишь из процессов испарения и конденсации, при ректификации благодаря тесному контактированию двух фаз в колонне между ними имеет место массо- и теплообмен.

Схематически процесс, протекающий на тарелке ректификационной колонны вследствие имеющейся разницы температур и концентраций, заключается в изменении составов жидкости и пара в направлении установления между ними физико-химического равновесия (рис. 22). Вследствие переноса массы в вертикальном направлении — паром вверх, а жидкостью вниз — этот процесс установления фазового равновесия нарушается, но в благоприятную сторону, так как при этом происходит обогащение пара нижекипящими компонентами [1]. Короче говоря, поток

жидкости (флегма) на своем пути от участка с более низкой температурой (верх колонны) к участку с более высокой температурой (испаритель) поглощает вышекипящие компоненты и отдает потоку пара нижекипящие компоненты. Градиенту температур в колонне соответствует перепад концентраций пара, содержащего в испарителе меньше нижекипящих компонентов, чем в головной части, и жидкости (флегмы), содержащей в головной части больше нижекипящих компонентов, чем на входе в испаритель.

Физические процессы массо- и теплообмена протекают на границе раздела обеих фаз, поэтому важно создать максимальную поверхность обмена. Такую поверхность обмена образуют полая колонна, насыпная насадка или насадка в виде тарелок, проволочных сеток или каких-либо вращающихся устройств (см. главу 7.3).

Процесс разделения зависит от очень многих факторов, главным образом от свойств смеси, а также от характеристики колонны и ее насадки и от рабочих параметров.

Считается правилом, что два компонента жидкой смеси, температуры кипения которых отличаются друг от друга более, чем на 50°, можно разделить до определенного предела с помощью дистилляции. По этой причине дистилляцию применяют главным образом для таких смесей жидкостей, которые содержат в незначительном количестве компоненты с высокой температурой кипения или фракции, не поддающиеся дистилляции. В качестве примера можно привести отделение растворенных неперегоняющихся веществ при перегонке воды или очистку растворителей от высококипящих примесей. Исключение представляет так называемая разгонка по Энглеру [2], применяемая для исследования процесса дистилляции смесей с температурой кипения примерно до 200°, компоненты которых часто имеют, однако, близкие температуры кипения. В данном случае применяют дистилляцию для создания легко воспроизводимых условий, а именно адиабатического режима без орошения.

С помощью дистилляции невозможно разделить близкокипящие смеси, поскольку хотя бы даже вследствие уноса высококипящие компоненты могут попасть в дистиллат в неперегнанном виде[1]). Во многих случаях степень разделения можно, однако, повысить применением дефлегматора (глава 5.23), особенно при исследовании смесей с довольно значительной разницей в температурах кипения. В этом случае дефлегматор играет роль своего рода фильтра (рис. 23). Если охлаждать смесь паров ниже- и вышекипящих компонентов, то сначала будут конденсироваться и стекать обратно в испаритель вышекипящие компоненты, а пары, почти уже не содержащие вышекипящих компонентов, будут проходить через

---

[1]) Неудачное выражение; унос брызг имеет место при дистилляции смесей с любой разницей температур кипения компонентов.—*Прим. ред.*

дефлегматор и конденсироваться во втором холодильнике. Температуру охлаждающей воды в дефлегматоре необходимо устанавливать в соответствии с температурой кипения вышекипящего компонента: она должна быть лишь несколько ниже этой температуры во избежание одновременной конденсации нижекипящего компонента. Этот метод дробной (частичной) конденсации редко применяется в лаборатории; он представляет преимущества в тех случаях, когда компоненты имеют существенно различные теплóты испарения, как, например, в случае смеси этиловый спирт — вода.

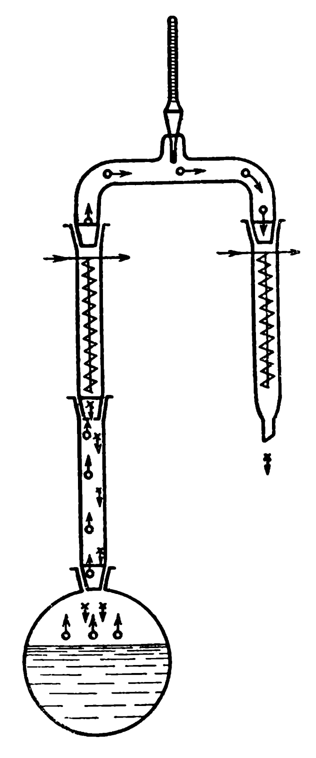


Рис. 23. Принцип частичной (парциальной) конденсации.

Обычная ректификация позволяет разделять компоненты с близкими температурами кипения при разности между последними вплоть до 0,5°; при применении ректификационных колонн с числом теоретических ступеней разделения (тарелок) порядка 400—500, как это требуется при разделении изотопов, удается разделять смеси компонентов, температуры кипения которых различаются всего лишь на 0,05°. Путем использования избирательных методов, а в трудных случаях комбинированием с другими способами разделения, например с экстракцией и, главным образом, с газовой хроматографией, удается производить разделение смесей, до сих пор считавшееся неосуществимым. В следующих главах будут более подробно изложены сложные процессы ректификации, которые были теоретически детально рассмотрены Куном, а также Куном и Риффелем [3].

До проведения любой перегонки (это относится как к дистилляции, так и к ректификации), прежде чем начать расчеты, необходимо решить целый ряд вопросов. В табл. 3 приведена рабочая схема, которая должна оказать помощь при решении отдельных проблем разделения.

## 4.2 МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Ректификация основана на тесном соприкосновении жидкой и газообразной фаз, поэтому следует кратко остановиться на

*Таблица 3*

**Рабочая схема для решения основных задач процесса разделения**

| Факторы, подлежащие рассмотрению | Что подлежит расчету или определению | Ссылка на соответствующую главу |
|---|---|---|
| Разность температур кипения | Выбор между дистилляцией или ректификацией | 4.1<br>4.751 |
| Кривые давления паров | Оптимальное давление процесса | 4.4<br>4.62<br>5.3<br>5.4 |
| Кривая равновесия | Число теоретических ступеней разделения и условия ректификации | 4.6—4.74 |
| Требуемая эффективность разделения | Выбор способа разделения и расчет условий ректификации | 4.75<br>4.8<br>4.9<br>5.0<br>6.0 |
| Требуемая пропускная способность | Выбор типа аппаратуры, расчет размеров аппаратов и тепловые расчеты | 4.11<br>4.12<br>5.1<br>5.2<br>7.0 |
| Разделяющая способность колонны | Испытание эффективности колонны | 4.10 |
| Автоматизация | Выбор контрольно-измерительных приборов | 8.0 |

анализе различных форм состояния вещества с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Если учесть, что и при ректификации межмолекулярные силы оказывают значительное влияние, то станет ясно, что обсуждение с точки зрения молекулярно-кинетической теории будет способствовать выяснению целого ряда нерешенных проблем в области перегонки [4].

Вещества, предназначенные для разделения путем дистилляции или ректификации, могут при нормальных условиях находиться во всех трех агрегатных состояниях. Газы с температурами кипения примерно до —190° разделяют методами низкотемпературной ректификации (глава 5.31). Главной областью применения дистилляции и ректификации является все же разгонка веществ, представляющих собой при комнатной температуре

жидкости, температуры кипения которых при обычном давлении и в вакууме лежат в пределах 50—250°. Для перегонки твердых веществ с высокой температурой плавления и кипения большей частью необходимо применять пониженное давление, при этом приходится иметь дело с температурами до 350—400° (высокотемпературная ректификация). Возгоняющиеся вещества не поддаются разделению ректификацией, поскольку отсутствует жидкая фаза, необходимая для противоточного массообмена. Как при низкотемпературной ректификации газов, так и при высокотем-

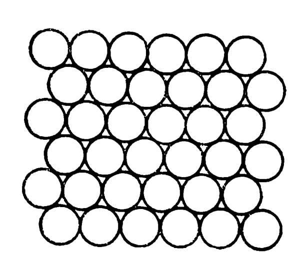


Рис. 24. Упорядоченное расположение молекул в кристаллической решетке твердого тела (схема).

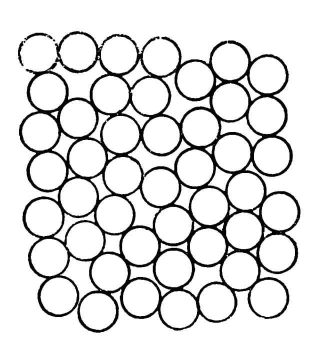


Рис. 25. Неупорядоченное расположение молекул в жидкости.

пературной ректификации твердых тел вещества прежде всего переводят в жидкое состояние путем отвода или подвода тепла, так как ректификация основана на принципе массо- и теплообмена газообразной и жидкой фаз. Пары, образующиеся из жидкостей при нагревании, значительно отклоняются от состояния идеальных газов, особенно при повышенных давлениях и вблизи точки конденсации [5].

В кристаллических твердых телах каждый атом или каждая группа атомов имеет определенное место; как это схематически показано на рис. 24, в кристаллической решетке существует упорядоченное расположение атомов или групп атомов. При подводе тепла колебания молекул около положения равновесия увеличиваются (рис. 25). Расположение молекул на значительном расстоянии друг от друга, наблюдаемое в кристаллической решетке, переходит в жидкости в расположение с малым расстоянием между молекулами. Благодаря максимальному пространственному заполнению (74%), следствием которого является незначительная сжимаемость, мы можем считать химически однородные жидкости как бы самой плотной упаковкой из шариков одинакового размера

[6]. Менее плотное расположение молекул в результате их теплового движения обусловливает свойство жидкости принимать форму данного пространства и придает ей «текучесть». При дальнейшем подводе тепла расстояния между молекулами возрастают и подвижность молекул увеличивается [7]. Сопротивление жидкости деформации убывает, т. е. с повышением температуры уменьшается вязкость, поскольку с увеличением расстояния между молекулами уменьшаются и межмолекулярные силы взаимодействия. С помощью модели, основанной на перемене места, могут быть описаны и другие свойства жидкости, например

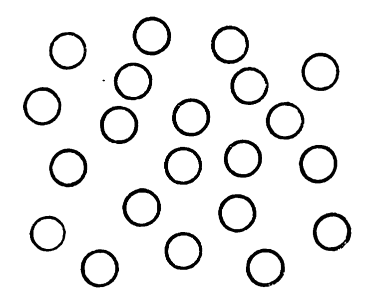


Рис. 26. Хаотическое расположение молекул в газах.

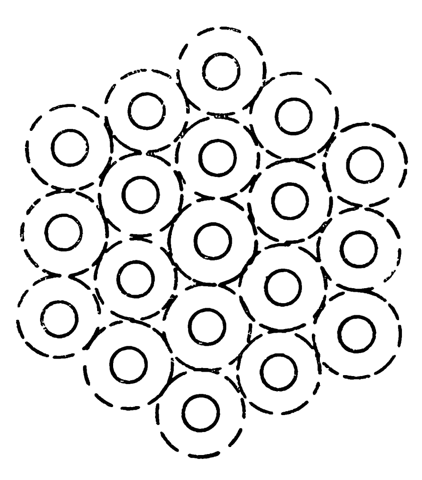


Рис. 27. Переход из жидкого в газообразное состояние.

диффузия, подвижность ионов и термодиффузия. Вирц [7] в литературном обзоре дал сводку новейших экспериментальных и теоретических работ в этой области, а Корнфельд [8] сообщает о малоисследованных свойствах жидкостей, не укладывающихся в рамки классической гидродинамики. Френкель детально изучал вопросы теории жидкого состояния. Он ограничился рассмотрением обычных жидкостей, свойства которых вполне объяснимы с помощью классической механики и статики [9].

При дальнейшем подводе тепла плотность упаковки еще больше уменьшается, межмолекулярные связи полностью разрушаются, жидкость испаряется, а молекулы переходят в хаотическое состояние, свойственное газам (рис. 26). По данным Вольфа [6] такое состояние наступает в том случае, если вещество находится в сосуде такого объема, что молекула этого вещества, окруженная двенадцатью ей подобными молекулами, может беспрепятственно пройти между двумя соседними молекулами (рис. 27). Внутренняя мольная теплота испарения представляет собой количество энергии, необходимое для удаления молекулы из сферы взаимодействия окружающих ее молекул. При дальнейшем подводе тепла

достигается граница области существования жидкостей — критическая температура $T_k$, зависящая от величины межмолекулярных сил и структуры молекул. Выше этой температуры вещество уже не может существовать в виде жидкости. В табл. 4 сопоставлены критические температуры некоторых веществ.

*Таблица 4*

**Температуры плавления $F_p$ и критические температуры $T_k$ жидкостей (область жидкого состояния)**

| Вещество | $F_p$, °C | $T_k$, °C |
|---|---|---|
| *н*-Пентан | —130,8 | 197 |
| Этиловый спирт | —114,15 | 234 |
| Ацетон | —95 | 233 |
| Четыреххлористый углерод | —22,9 | 283 |
| Бензол | +5,49 | 288 |
| Уксусная кислота | 16,6 | 322 |
| Вода | 0,0 | 374 |

Неупорядоченным состоянием молекул в газах и парах объясняются неограниченная способность их к расширению, малая вязкость, плохая теплопроводность, а также смешиваемость в любых соотношениях с другими газами или парами[1]).

## ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ

Из молекулярно-кинетической теории жидкостей следует, что растворимость должна быть тесно связана с соотношением сил сцепления и строением разнородных молекул. Однородные молекулы чистых веществ в жидкости связаны друг с другом благодаря силам сцепления. Вследствие взаимодействия между разнородными молекулами силы сцепления однородных молекул могут быть, однако, ослаблены. От соотношения сил взаимодействия между однородными и разнородными молекулами зависит, насколько хорошо смешиваются друг с другом два вещества, возможно ли смешение во всех соотношениях или при определенных концентрациях образуется поверхность раздела фаз [10]. Финк [11] предло-

[1]) Следует отметить, что это справедливо лишь при сравнительно невысоких давлениях. Работами советских исследователей (см. Кричевский И. Р., Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, 2 изд., Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1952) показано, что при высоких давлениях имеет место ограниченная взаимная растворимость при сверхкритических температурах для веществ с различной структурой молекул.— *Прим. ред.*

жил термодинамическую теорию растворов двух жидкостей при всех концентрациях; он указывает, что процесс смешения двух химически чистых жидкостей с термодинамической точки зрения аналогичен испарению жидкости [6]. Как показывает опыт, взаимная растворимость тем выше, чем большее химическое сродство имеют вещества (например, принадлежность к одному гомологическому ряду). Данные о закономерностях, наблюдаемых при смешении органических жидкостей, приведены в работе Штаудин-

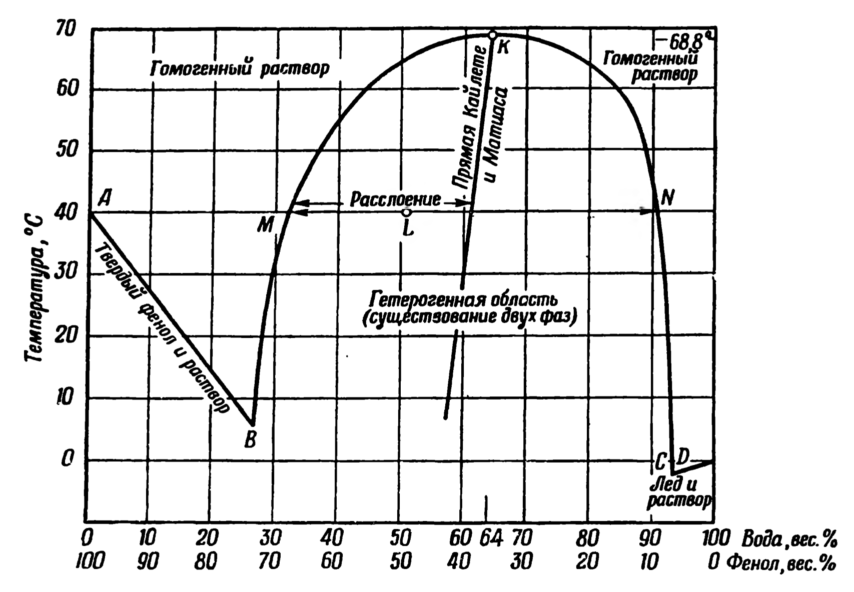


Рис. 28. Диаграмма состояния системы вода — фенол.

гера [12]. В большинстве случаев взаимная растворимость веществ повышается с увеличением температуры; выше критической температуры смешения $T_{mk}$ имеет место неограниченная растворимость¹). На рис. 28 в качестве примера приведена диаграмма растворимости для системы вода—фенол.

Перегонке подвергают, как правило, полностью смешивающиеся жидкости, поскольку при образовании фаз в первую очередь проводят разделение декантацией; при этом следует, однако, учитывать, что полностью нерастворимых веществ не существует. Растворенные вещества не поддаются разделению механическим путем, их можно разделить перегонкой.

¹) Известны системы, имеющие также и нижнюю критическую температуру смешения, например система никотин — вода (см. Раковский А. В., Курс физической химии, Гос. научно-технич. изд. химич. литературы, Москва 1939, стр. 287).— *Прим. ред.*

При перегонке с паром-носителем, главным образом с водяным паром, и при азеотропной ректификации подвергают перегонке также и смеси, совершенно не обладающие или обладающие ограниченной взаимной растворимостью. Перегонку с паром-носителем применяют для снижения температуры процесса, при азеотропной же ректификации специальной добавкой определенного вещества образуют азеотроп между этим веществом и одним из компонентов разделяемой смеси, таким путем отделяя его от остальных компонентов; получаемый при этом дистиллат должен легко поддаваться разделению на составные части (см. главу 6.21). Следовательно, в таких случаях очень важно знать диаграмму растворимости азеотропной смеси, чтобы путем соответствующего охлаждения получить желаемое разделение фаз. Из рис. 28 можно, например, видеть, что при температуре выше 68,8° имеется при всех концентрациях

*Таблица 5*

**Поведение двойных жидких смесей при кипении**

| Тип смеси (рис. 29) | Взаимная растворимость компонентов | Поведение раствора при кипении | Сравнение сил, действующих между однородными ($a_{1/1}$ и $a_{2/2}$) и разнородными ($a_{1/2}$) молекулами |
|---|---|---|---|
| *а* | Полностью нерастворимы | Минимальная температура кипения | $a_{1/2} \ll a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *б* | Частично растворимы | | $a_{1/2} \ll a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *в* | | Минимальная температура кипения | $a_{1/2} \ll a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *г* | Область ограниченной растворимости | | $a_{1/2} \ll a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *д* | Полная растворимость | Минимальная температура кипения | $a_{1/2} \ll a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *е* | То же | Неидеальное поведение, без особой точки | $a_{1/2} < a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *ж* | » » | Идеальное поведение | $a_{1/2} \approx a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *з* | » » | Неидеальное поведение, без особой точки | $a_{1/2} > a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *и* | » » | Максимальная температура кипения | $a_{1/2} > a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |
| *к* | » » | Образование соединения | $a_{1/2} \gg a_{1/1}$ и $a_{2/2}$ |

гомогенный раствор, а ниже этой температуры расслоение зависит от концентрации.

Взаимная растворимость двух компонентов может изменяться в пределах от почти полной нерастворимости до полной смешиваемости; для поведения смесей в процессе испарения имеется еще

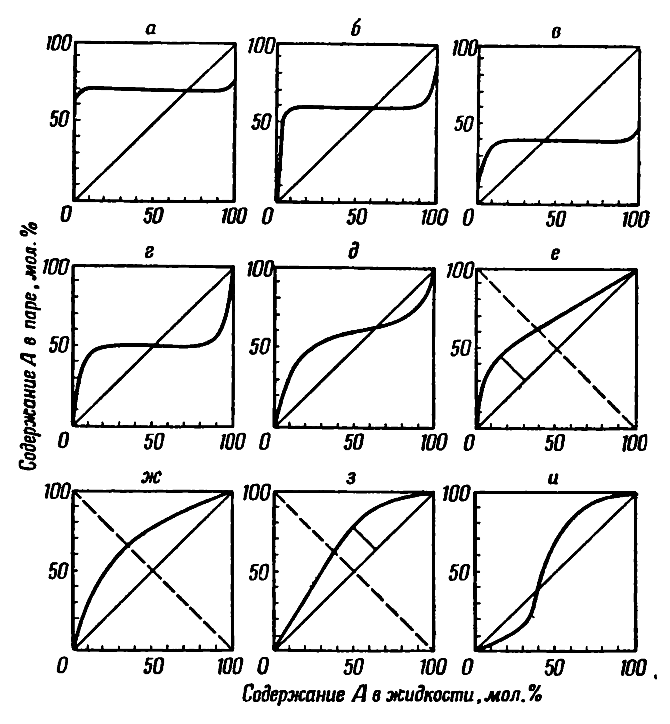



Рис. 29. Возможная форма кривых равновесия пар — жидкость для двойных смесей.

Примеры систем различного типа: *а* — бензол—вода, вода — хлорбензол, вода—ксилол; *б* —вода—фурфурол; *в* — вода—*н*-бутиловый спирт, вода — изобутиловый спирт; *г* — *втор*-бутиловый спирт — вода; *д* — уксусная кислота — *н*-октан, этиловый спирт — вода, сероуглерод — ацетон; *е* — *н*-гексан — бензол, *н*-гептан — бензол, метиловый спирт — вода; *ж* — бензол—толуол, этан — бутан, циклогексан—*н*-октан; *з*—ацетальдегид—фурфурол, ацетон—уксусная кислота, метилацетилкетон—пропионовая кислота; *и* — азотная кислота—вода, соляная кислота—вода, циклогексанол—фенол.

больше вариантов. В идеальных смесях межмолекулярные силы, действующие между однородными и разнородными молекулами, одинаковы. Если силы взаимодействия между разнородными молекулами меньше, чем между однородными молекулами, то следует ожидать образования азеотропной смеси (азеотропа) с минимальной температурой кипения; в противоположном случае будет

образовываться азеотроп с максимальной температурой кипения. Между этими предельными случаями расположены неидеальные смеси, для которых равновесная кривая сверху или снизу асимптотически приближается к диагонали. Штаге [13] наглядно представил эти взаимосвязи (табл. 5); на рис. 29 приведены соответствующие типы кривых равновесия. Более подробно мы рассмотрим эти вопросы в главах 4.6 и 6.2.

Гильдебранд и Ротариу [14] подразделяют растворы на идеальные, правильные, атермальные[1]), ассоциированные и сольватированные с указанием разницы в теплосодержании, энтропии и активности. Как вытекает из классификации растворов, предложенной Маузером и Кортюмом [15], теория двойных жидких смесей, несмотря на многочисленные серьезные работы, до сих пор еще находится в неудовлетворительном состоянии.

## 4.4 СООТНОШЕНИЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА—ТЕМПЕРАТУРА $p—t$

При решении любой задачи по разгонке прежде всего следует определить соотношение давление пара—температура $p—t$ для подлежащих разделению веществ; это соотношение изображается в виде кривых давления паров. Если на миллиметровую бумагу нанести температуру насыщенного пара в зависимости от давления, то уже можно получить наглядное представление, при каком давлении пара разгонка будет протекать в оптимальных условиях (рис. 30, 39). Выбор давления разгонки зависит от того, какая из следующих операций должна проводиться:

а) аналитическая ректификация;
б) препаративная ректификация;
в) промышленная ректификация;
г) сравнительная ректификация для производственных целей.

Учитывая перепад давления в колонне, ректификацию следует проводить под давлением, при котором исключается опасность разложения жидкости в испарителе, и в конденсаторе колонны будут температуры, при которых имеющаяся в распоряжении охлаждающая вода будет пригодна для конденсации паров.

При аналитической ректификации важно работать при максимальной эффективности разделения; поэтому следует выбирать такое давление, при котором кривые давления пара наиболее удалены друг от друга, в результате чего будет достигаться максимальный коэффициент разделения[2]) (см. главу 4.62). То же относится к препаративной ректификации; при промышленной ректификации необходимо иметь в виду, что с повышением вакуума

---

[1]) Гильдебранд называет атермальными такие растворы, в которых теплота смешения компонентов равна нулю, но компоненты которых имеют различные мольные объемы.— *Прим. ред.*

[2]) Относительная летучесть.— *Прим. ред.*

значительно увеличивается также и объем пара, а тем самым ограничивается пропускная способность колонны. При сравнительной ректификации рабочее давление процесса непосредственно зависит от вакуума, достижимого на промышленной установке.

Подробные сводные таблицы давления паров составлены Драйсбахом [16], обобщившим также и физические константы 38 рядов диаграммы Кокса. В этих таблицах [17] приведены температуры

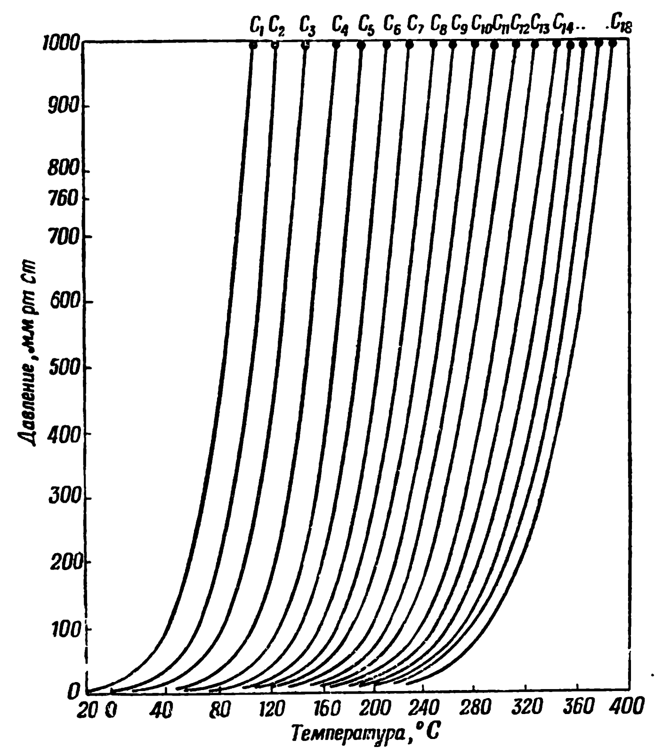



Рис. 30. Кривые давления пара жирных кислот $C_1$—$C_{18}$ нормального строения.

кипения примерно для 500 органических веществ при давлении 1, 10, 100 и 760 *мм* рт. ст. Стэлл [18] сопоставил данные для 1200 органических веществ при 1, 5, 10, 20, 40, 60, 100, 200, 400 и 760 *мм* рт. ст. Кроме того, в этой работе приведены аналогичные данные примерно для 300 неорганических веществ, а также температуры кипения 100 веществ в интервале от 1 до 60 *ат*. Штаге опубликовал для различных классов соединений исправленные значения давления паров, а именно для насыщенных спиртов жирного ряда $C_1$—$C_{18}$ с прямой цепью [19], для метиловых эфиров насыщенных

жирных кислот $C_1$—$C_{18}$ с прямой цепью [20], фенолов [21] и летучих компонентов спиртовой барды и спирта-сырца [22]. В другой работе [23] приведены опубликованные за 1952—1953 гг. данные по зависимости давления пара от температуры для 139 различных соединений.

Хотя уже имеются данные по давлению пара примерно для 2000—3000 веществ, в лабораторных условиях очень часто приходится определять давления паров различных веществ. Лучше всего в таких случаях проводить непосредственные измерения; кроме того, существуют многочисленные расчетные способы, которые описаны в главе 4.42.

## 4.41 Измерение давления паров

Существуют два принципиально различных метода определения давления паров чистого вещества:

а) динамический метод — определение температуры кипения при различных давлениях,

б) статический метод — определение давления паров при различных температурах.

Обычно применяют динамический метод, так как работа по статическому методу в лаборатории, особенно при повышенной температуре, связана с экспериментальными трудностями, а регулирование давления благодаря наличию точно работающих регуляторов давления в настоящее время протекает без всяких осложнений. При подобных измерениях особенно важно тщательно проверять степень чистоты испытуемого вещества.

Для ускоренных определений, которые не требуют особой точности, эбуллиометр можно собрать из простых стандартных деталей. В общих чертах такой прибор показан на рис. 31. Важно, чтобы вся аппаратура до холодильника была хорошо изолирована стеклянной ватой и на ней перед началом опытов были проведены сравнительные определения с чистым веществом, давление паров которого известно. Это необходимо для установления точности получаемых опытных данных. Для регулирования давления целесообразно применять описанный в главе 8.312 электронный регулятор давления по Крелю в сочетании с буферной емкостью или же с автоматическим стендом с вакуум-насосом.

Значительно точнее эбуллиометры Свентославского и аппараты с термосифонной трубкой, такие, как эбуллиоскоп Вебера, изображенный на рис. 32. На этом приборе можно получать кривые давления паров в пределах от 10 до 760 *мм* рт. ст. и проводить ряд других измерений, например калибровку термометров, эбуллиоскопические измерения, определение равновесия пар — жидкость, получение характеристик различных фракций дистиллатов, например в нефтяной и коксохимической промышленности

[24]. Прибор состоит из вертикальной кипятильной трубки *1* с внутренним диаметром 34 *мм* и длиной 500 *мм*. Испытуемая жидкость нагревается снизу электрической свечой *2* с регулятором, расположенной в углублении *3*, наружные стенки которого для облегчения парообразования покрыты наплавленным стеклянным порошком. С помощью колокола *4*, доходящего почти до дна, все образующиеся пузырьки пара собираются, смешиваются с жидко-

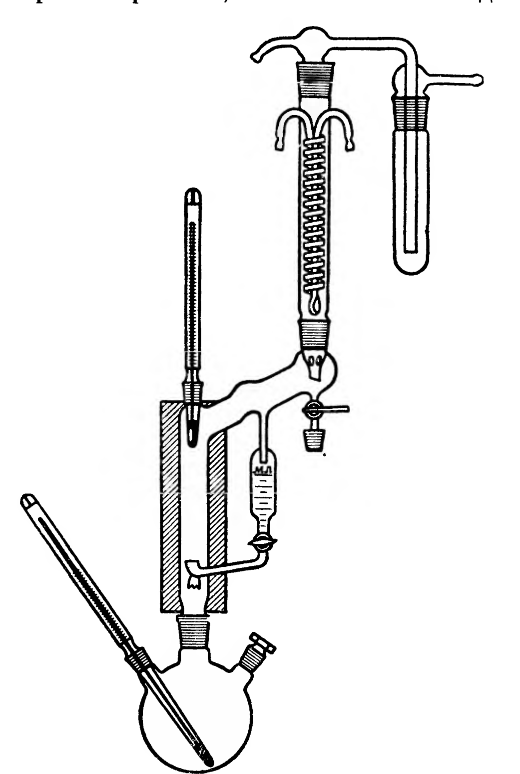



Рис. 31. Прибор для упрощенных определений давления паров динамическим методом.

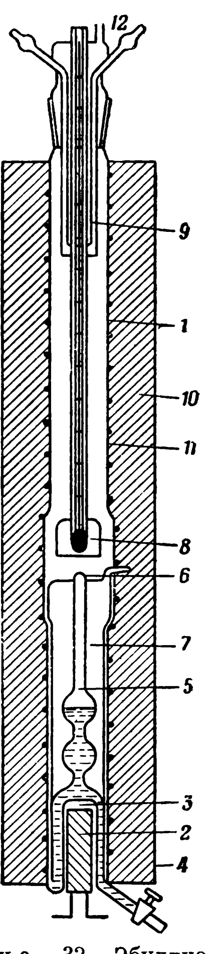



Рис. 32. Эбуллиоскоп Вебера с теплоизоляционным кожухом.

стью, подводятся к термосифонной трубке *5* диаметром 4 *мм*, и парожидкостная эмульсия после смешения в двух шарообразных расширениях выбрасывается через сопло *6* на карман термометра. Термосифонная трубка с шариками окружена рубашкой *7*, из которой эвакуирован воздух; отделяющаяся от пара жидкость стекает

с кармана термометра и вновь поступает вниз по узкой кольцевой щели между эвакуированной рубашкой и кипятильной трубкой. Термометр опущен в небольшое количество ртути, он защищен трубкой *8* с припаянным козырьком, предохраняющим карман термометра от попадания на него капель стекающего сверху конденсата. Столбик ртути окружен конденсирующимися парами. Наблюдение с помощью лупы за освещаемой сзади шкалой термометра и считывание показаний через конденсат при цене делений шкалы 1/10°С не представляют трудностей, если перед первым

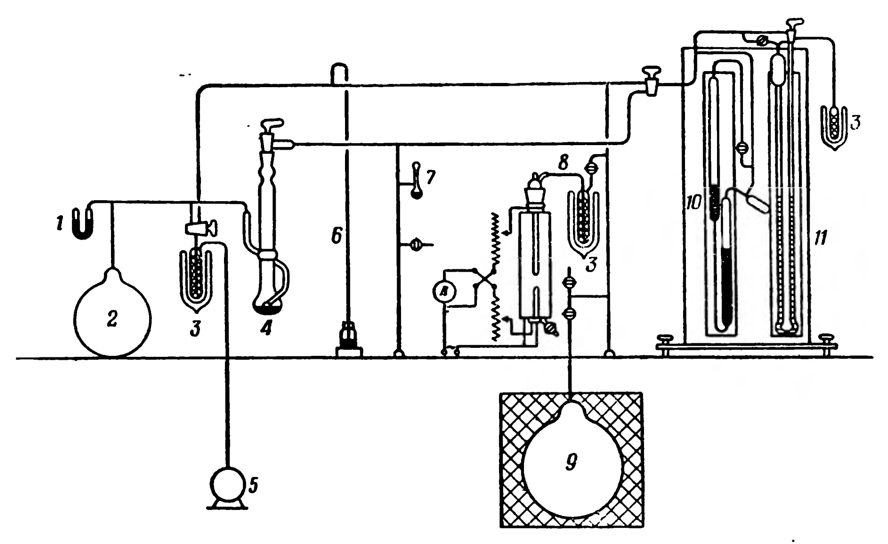



**Рис. 33. Общий вид установки Вебера для измерения давления насыщенных паров.**

*1* — укороченный манометр; *2* — буферный форвакуумный сосуд емкостью 3 *л*; *3* — адсорбционная ловушка; *4* — ртутный диффузионный насос; *5* — масляный насос; *6* — вспомогательный манометр; *7* — манометр Мозера; *8* — эбуллиоскоп; *9* — ресивер; *10* — ртутный манометр; *11* — масляный манометр.

применением верхнюю часть эбуллиоскопа в течение 2 мин. равномерно протравить 1%-ной плавиковой кислотой и затем прокипятить в мыльной воде. Трубка до конденсатора *9* окружена изолирующим слоем из стеклянной ваты *10* с узкой щелью для визуального наблюдения. Под изоляцией трубка имеет электрообогрев *11* в виде обмотки из тонкой проволоки. Мощность обогрева можно рассчитывать, принимая обмотку с изоляцией за бесконечно длинный цилиндр, окружающий в виде оболочки место измерения, с равномерно распределенным источником тепла. Электрообогрев регулируют с помощью калибровочной кривой и амперметра таким образом, чтобы без включения обогрева кубовой жидкости приближенно устанавливалась ожидаемая температура. Даже

пары высококипящих веществ доходят в этом случае до конденсатора, расположенного на 250 *мм* выше кармана термометра; адиабатический режим в термосифонной трубке обеспечивается благодаря применению четырех видов защиты: эвакуированной рубашки, жидкости, стекающей в щели почти в кипящем состоянии, ком-

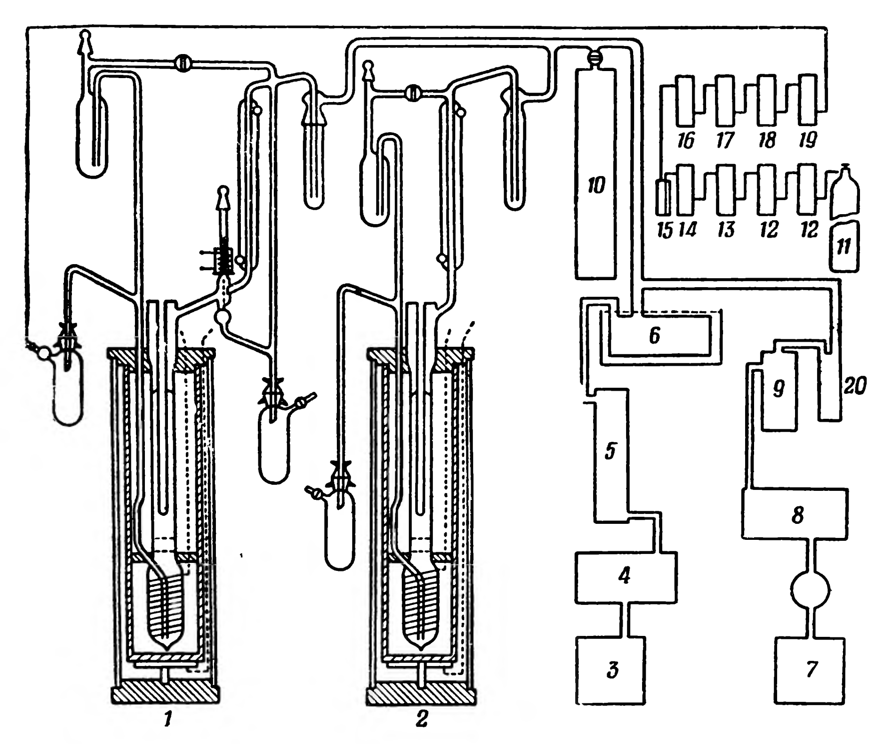



Рис. 34. Устройство прибора Херингтона и Мартина для определения температур кипения.

*1* — испаритель для пиридиновых оснований; *2* — испаритель для чистой воды; *3* — масляный вакуум-насос; *4* — газосборник (30 *л*); *5* — регулятор давления; *6* — газосборник (30 *л*) в водяной бане на 400 *л*; *7* — высоковакуумный масляный насос; *8* — сосуд с пятиокисью фосфора; *9* — парортутный эжекторный насос; *10* — манометр Мак-Леода; *11* — баллон с азотом; *12* — аммиак + раствор карбоната аммония над металлической медью; *13* — промывная склянка с разбавленной серной кислотой; *14* — 10%-ный раствор едкого натра; *15* — концентрированная серная кислота; *16* — безводный хлористый кальций; *17* — силикагель; *18* — пятиокись фосфора; *19* — стеклянная вата; *20* — охлаждаемая ловушка.

пенсирующего обогрева и слоя термоизоляции. Через штуцер *12* обычно загружают жидкость, а при измерениях в вакууме — присоединяют к вакуумной линии.

Общий вид установки с кольцевым трубопроводом, к которому присоединены насосы, эбуллиоскоп и манометр, показан на рис. 33. Регулировка давления точно на 760 *мм* рт. ст. или на любой

вакуум может производиться по способам, описанным в гл. 8.3. Аналогичный прибор описан Эблиным [25], для измерений же с точностью ±0,003° предложен прибор Херингтона и Мартина [26]. Этот прибор применяли для измерения давления паров пиридина и его гомологов в пределах 50—157°. Его принцип действия ясен из рис. 34. Высокая точность измерения достигается одновременным испарением очищенной специальными методами воды в испарителе *2* при условиях, в которых происходит испарение вещества в испарителе *1*; давление рассчитывают по температуре пара кипящей чистой воды. Кроме того, для обеспечения равномерного спокойного кипения определения проводят в атмосфере очищенного азота. Пропускание тока азота прекращают только во время измерения температуры. Давление регулируют при помощи регулятора, термостатированного при 30°. Температуру измеряют термометрами сопротивления, дающими при изменении температуры в 0,001° отклонение стрелки гальванометра на 1 *мм*. Прибор калибровали бензолом со степенью чистоты 99,99±±0,005 мол.%. Результаты измерений приведены в табл. 6.

*Таблица 6*

**Температуры кипения бензола со степенью чистоты 99,99±0,005 мол. %**

| Давление, *мм* рт. ст. | *t* (замеренная), °C | $\Delta t$[a], °C |
|---|---|---|
| 705,49 | 77,700 | —0,003 |
| 614,46 | 73,350 | —0,003 |
| 508,29 | 67,286 | —0,002 |
| 378,75 | 59,066 | —0,003 |
| 280,90 | 50,916 | —0,003 |

[a] $\Delta t$—замеренная температура минус рассчитанная температура (по опубликованным данным).

На основании полученных данных этот метод можно считать одним из самых точных среди всех до сих пор известных.

Очень изящный метод, правда, обеспечивающий точность всего ±0,5 *мм* рт. ст., описали Нетельсон и Цукерман [27]. Он основан на том, что каплю жидкости, висящую на конце вертикальной капиллярной трубки (трубка термометра), заставляют падать путем медленного создания вакуума в окружающем пространстве и определяют по ртутному манометру достигнутое в этот момент давление. В последнее время для определения давления паров при низких температурах применяют также радиоактивные изотопы [28].

Необходимо кратко рассмотреть некоторые статические методы, в которых температуру поддерживают постоянной с помощью термостата и определяют установившееся давление по манометру.

Измерение давления паров легколетучих веществ в пределах от —20 до +20° можно проводить по принципу, описанному Хеннингом и Штоком [29]. Устройство прибора показано на рис. 35.

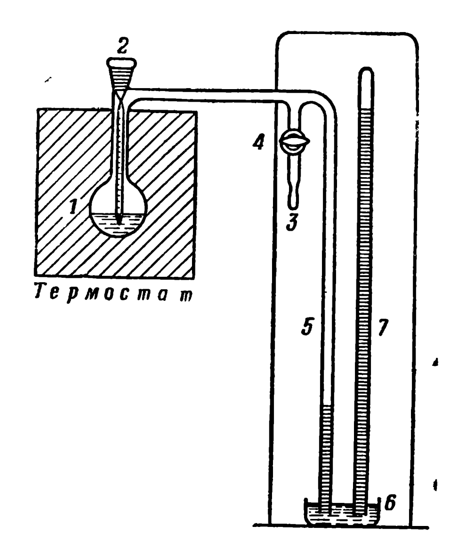



Рис. 35. Прибор Хеннинга и Штока для измерения давления паров легколетучих веществ.

*1* — колба для жидкости с термометром; *2* — шлиф с крючком для термометра; *3* — присоединение вакуум-насоса; *4* — кран; *5* — стояк; *6* — чашка со ртутью; *7* — барометр.

В колбу *1* через шлиф *2* вводят испытуемое вещество. На крючке шлифа *2* укрепляют термометр с делениями в 1/10°C; колбу помещают в баню с охлаждающей смесью. В точке *3* подключают вакуум-насос; кран *4* служит для отключения вакуума. Стояк *5* погружают в чашечку *6* со ртутью барометра *7*. Аппарат эвакуируют и закрывают кран *4*, который предварительно следует проверить на герметичность. Затем колбу *1* слегка нагревают, так что давление паров увеличивается, нагрев прекращают и кран *4* открывают. Эту операцию повторяют до полного удаления воздуха из аппарата. После того, как в колбе установится постоянная температура, можно проводить измерения. С помощью зеркальной шкалы — лучше с применением катетометра — определяют разность уровней обоих менисков ртути в стояке *5* и барометре *7*. Эта разность в высоте уровней представляет собой давление паров исследуемой жидкости в миллиметрах рт. ст. Отсчеты давления при различных температурах необходимо проводить по нескольку раз и затем брать среднее значение. Целесообразно работу этого прибора предварительно проверить путем измерения точно известных значений давления паров какого-либо чистого вещества.

Изотенископ, описанный Смитом и Мензисом [30], позволяет с помощью вспомогательного манометра и буферного сосуда определять давление паров высококипящих веществ. На рис. 36 показана трубка изотенископа и устройство аппарата. Очень важно, чтобы во вспомогательный манометр *2* перегналось нужное количество исследуемого вещества и можно было так отрегулировать

вакуум в буферной емкости *3* с помощью крана *4*, чтобы уровни жидкости во вспомогательном манометре *2* сравнялись. Тогда главный манометр *5* будет показывать давление паров загруженной жидкости в левом колене вспомогательного манометра *2*. Изотенископ помещают в термостат для того, чтобы шарик с исследуемой жидкостью и манометр имели одинаковую температуру.

Измерения проводят следующим образом [31].

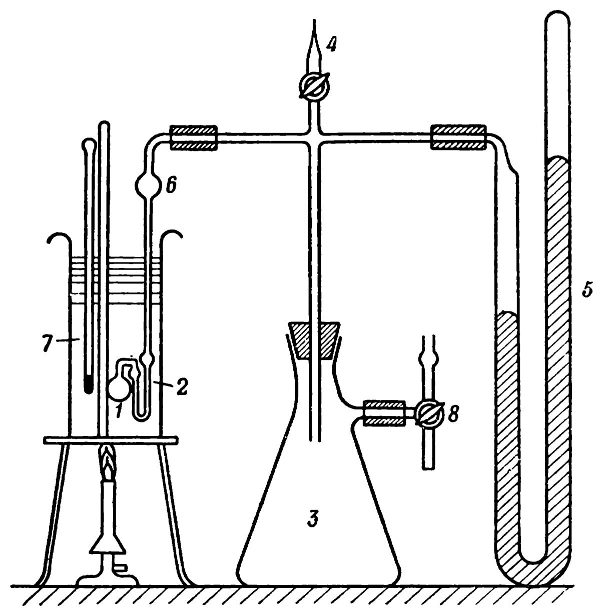



Рис. 36. Изотенископ Смита и Мензиса.

*1* — шарик с жидкостью; *2* — вспомогательный манометр; *3* — буферная емкость; *4* — кран с наконечником для регулировки воздуха; *5* — главный манометр; *6* — верхний шарик; *7* — термостат; *8* — кран.

Шарик *1* трубки изотенископа наполняют на $^3/_4$ его объема испытуемой жидкостью, с помощью толстостенной вакуумной резиновой трубки приключают к буферной емкости *3* и погружают изотенископ в термостат *7* так, чтобы верхний шарик *6* не доходил на несколько сантиметров до уровня жидкости; затем изотенископ нагревают и всю аппаратуру медленно эвакуируют. Когда давление достаточно понизится, вещество в шарике *1* начинает кипеть, а образовавшиеся пары конденсируются в верхнем шарике *6*, который лучше охлаждать влажной материей. Стекающий конденсат попадает во вспомогательный манометр *2* изотенископа, отключая таким путем доступ воздуха из буферного сосуда к кипящему в шарике *1* веществу. Когда убеждаются, что воздух полностью уда-

лен из левой части изотенископа, то в термостате устанавливают постоянную температуру, закрывают кран *8* к вакуум-насосу, открывают воздушный кран *4* и медленно впускают в эвакуированный сосуд столько воздуха, чтобы оба мениска жидкости в U-образной трубке (вспомогательного манометра *2*.—*Ред.*) установились на одинаковом уровне. Как только это достигнуто, отсчи-

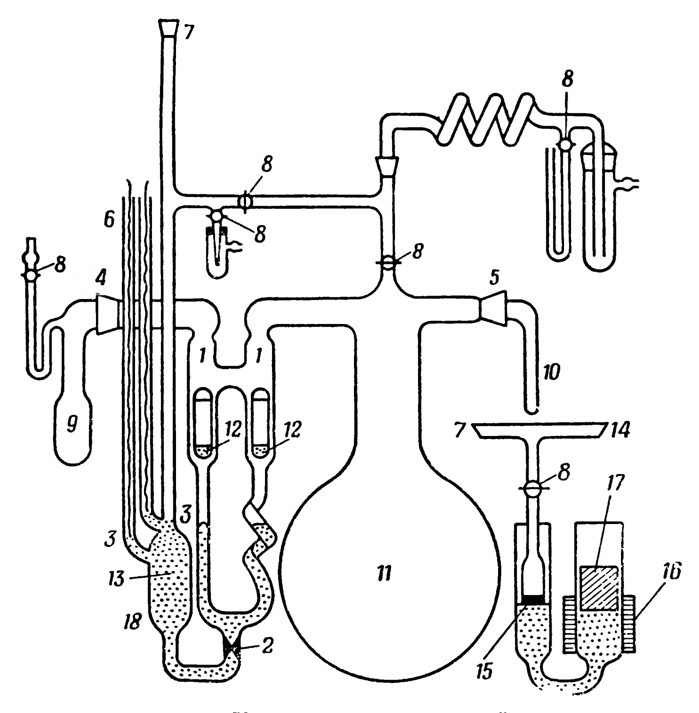



**Рис. 37. Аппарат Кортюма для измерений давления паров статическим методом.**

*1* — конический шлиф; *2* — дроссель; *3* — платиновые контакты; *4* — стандартный шлиф NS 20; *5* — стандартный шлиф NS 12; *6* — соединительные провода к платиновым контактам; *7* — к главному манометру; *8* — краны; *9* — сосуд с жидкостью; *10* — конденсационный сосуд; *11* — паровое пространство; *12* — поплавки; *13* — сборник; *14* — к промежуточному манометру; *15* — керамическая пористая пластина; *16* — магнитная катушка; *17* — железный сердечник; *18* — к промежуточному манометру.

тывают температуру термостата и давление, показываемое ртутным манометром *5*. Чтобы быть уверенным, что в закрытой части трубки изотенископа не содержится больше воздуха, отсасывание воздуха и измерение давления повторяют несколько раз. При получении одинаковых результатов начинают медленно повышать температуру, одновременно осторожно впуская воздух через оттянутый капилляр и поддерживая мениски жидкости в U-образной трубке

все время примерно на одинаковом уровне. На всякий случай не следует допускать наружного избыточного давления во избежание обратного проникновения воздуха в шарик *1*. Окончательную регулировку целесообразней производить при постоянном давлении в буферной емкости путем незначительного изменения температуры бани.

С целью проведения более точных измерений с погрешностью $\pm 0{,}2$ *мм* рт. ст. Кортюм с сотрудниками [32] применили для получения диаграммы давления паров системы вода—диоксан при 35° установку, изображенную на рис. 37.

Способ, описанный Эмишем, был видоизменен для работы в микромасштабе с навеской вещества в несколько миллиграммов таким образом, что стало возможным проводить измерения и при давлениях менее 100 *мм* рт. ст. [33]. На нагревательном микростолике Кефлера также можно определять температуры кипения самых незначительных количеств вещества [34].

### 4.42 Расчет и интерпретация данных по давлению паров

Если нет возможности непосредственно измерить давление паров какого-либо вещества, то недостающие значения можно получить расчетным путем на основании инкрементов или уже имеющихся литературных данных. Как чисто расчетные, так и графические методы определения всегда являются приближенными.

Петер [35] исследовал взаимосвязь между давлением паров и молекулярной структурой, применив уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\lg \frac{1}{\pi} = a\left(\frac{1}{\nu} - 1\right), \qquad (16)$$

где $\pi$ — приведенное давление, $\frac{P}{P_k}$; $\nu$ — приведенная температура, $\frac{T}{T_k}$.

Путем определения констант $a$, исходя из инкрементов атомов и химических связей, получают хорошее совпадение с экспериментальными данными. В 50% исследованных случаев разность между расчетными и экспериментальными значениями $a$ составляла менее 1%. Колебания значений $a$ никогда не превышают отклонений, обусловленных изменением температуры.

Путем обработки результатов 73 опытов и сравнительных вычислений получены следующие значения инкрементов для $a$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | −2,154 | N | −0,765 |
| H | 1,139 | Cl | 1,356 |
| $CH_2$ | 0,124 | COOH | 2,247 |
| O | 0,266 | $CO_2$ (эфир) | 0,507 |
| OH (спирт) | 2,327 | Двойная связь | 2,295 |
| $C_6H_5$ | 1,708 | Тройная связь | 4,605 |
| | | Разветвление по цепи C—C | 0,056 |

На основании структурной формулы вещества, критической температуры и критического давления можно по уравнению (16) рассчитать давление паров $P$ для любой температуры $T$. Аддитивность констант $a$ вполне сравнима с аддитивностью молекулярной рефракции и парахора.

Аналогичный метод приближенного определения температуры кипения органических жидкостей разработал Пирсон [36], исходя из объема и формы молекул и учитывая ассоциацию молекул введением поправочного коэффициента. Уравнение для температур кипения, предложенное Эглофом, также дает возможность рассчитать температуру кипения без экспериментальных данных [37]. Если известны температуры кипения какого-либо вещества при двух различных давлениях и кривая давления паров эталонного вещества, то можно рассчитать с помощью правила Дюринга [38] полную кривую давления пара данного вещества.

Правило Дюринга:

$$\frac{t_1-t_2}{\theta_1-\theta_2}=q, \qquad (17)$$

где $t_1$ — температура кипения рассматриваемого вещества А при давлении $p_1$, $t_2$— температура кипения рассматриваемого вещества А при давлении $p_2$, $\theta_1$ — температура кипения эталонного вещества Б при давлении $p_1$, $\theta_2$ — температура кипения эталонного вещества Б при давлении $p_2$, $q$ — константа.

Из этого правила вытекает, что для двух веществ А и Б отношение разностей температур кипения при двух значениях давления остается постоянным.

Если избрать, подобно тому, как это делал Рехенберг для большого количества веществ [39], в качестве эталона воду, давление паров которой очень точно измерено, то для данного конкретного примера ход расчета будет следующий:

1. Известные данные:

| | | |
|---|---|---|
| | $p_1=760$ *мм* рт. ст. | $p_2=100$ *мм* рт. ст. |
| Уксусная кислота | $t_1=118,1°$ | $t_2=63,0°$ |
| Вода | $\theta_1=100,0°$ | $\theta_2=51,5°$. |

В первую очередь следует по этим известным величинам вычислить константу $q$, значение которой необходимо для дальнейших расчетов:

$$q=\frac{118,1-63,0}{100,0-51,5}=1,14;$$

2. Расчет температуры кипения $t_2$ уксусной кислоты при 200 *мм* рт. ст.:

| | | |
|---|---|---|
| | $p_1=760$ *мм* рт. ст. | $p_2=200$ *мм* рт. ст. |
| Уксусная кислота | $t_1=118,1°$ | $t_2=?$ |
| Вода | $\theta_1=100,0°$ | $\theta_2=66,4°$ |

$$t_2=t_1-q(\theta_1-\theta_2), \quad t_2=118,1-1,14\cdot(100,0-66,4)=80,0°.$$

Это значение хорошо совпадает с измеренной величиной. По такой схеме можно рассчитать и последующие данные; правда, необходимо иметь в виду, что давления паров других веществ, используемых в качестве эталона, при более низких давлениях могут быть измерены весьма неточно, а поэтому и значения, рассчитанные по правилу Дюринга, обнаруживают отклонения. Следует стремиться к тому, чтобы точность измерений температур кипения эталонного вещества была по возможности порядка $\pm 0{,}05°$. Рекомендуется в качестве эталона выбирать вещества с аналогичной структурой, например из одного гомологического ряда. Так, Янцен и Эрдман [40] использовали при расчете кривых давления паров насыщенных жирных кислот с прямой цепью и большим числом атомов углерода в качестве эталона миристиновую кислоту. Как показывает практика, для полярных жидкостей следует брать в качестве эталона воду, а для неполярных или слабополярных жидкостей — *н*-гексан. Аналогичный способ описан также Киреевым [41].

Часто в качестве зависимости давления пара от температуры приводят уравнение Антуана [42]:

$$\lg P = a - \frac{b}{t+c}, \qquad (18)$$

содержащее три зависящие от природы вещества константы $a$, $b$ и $c$, из которых $c$ как константу для целого класса веществ можно принять равной 230. При использовании этого уравнения предполагается, что константы $a$ и $b$ для веществ известны на основании предшествующих измерений. В литературе данные по давлению паров часто приводят в такой форме, как это сделано, например, в таблицах Дрейсбаха [17].

Обширные исследования Томсона [43] показывают, что по уравнению Антуана получаются значения, наиболее близкие к экспериментальным данным. Константы $a$ и $b$ в уравнении Антуана можно рассчитать, если известна температура кипения вещества при двух давлениях $P$ и $P_\infty$. Константа $b$ в уравнении Антуана:

$$b = \frac{\lg P - \lg P_\infty}{t - t_\infty} (t + 230)(t_\infty + 230). \qquad (19)$$

Если константы $b$ и $c$ (=230) подставить в уравнение Антуана (18), то можно вычислить константу $a$ уравнения Антуана:

$$a = \lg P + \frac{b}{(t+230)}. \qquad (20)$$

Значения $P_\infty$ и $t_\infty$ для отдельных рядов диаграммы Кокса можно взять из табл. I/4 (см. приложение, стр. 576).

Планк [44] и Бэр [45] приводят способ составления рациональной формулы для определения давления паров вплоть до критической температуры.

Графические методы определения давления паров по сравнению с расчетными способами обычно проще и требуют меньшей затраты времени. Так, по правилу Дюринга получают кривую давления паров, нанося точки кипения рассматриваемого вещества А и эталонного вещества Б при одинаковом давлении в системе координат, где на оси абсцисс отложены температуры кипения эталона Б, а на оси ординат — температуры кипения вещества А. В этом случае все нанесенные точки будут лежать на одной прямой. На рис. 38 показана диаграмма Дюринга для давления паров уксусной кислоты при использовании воды в качестве эталона. Давление паров уксусной кислоты для заданной температуры определяют следующим образом: отсчитывают на оси абсцисс соответствующую температуру воды, а затем по кривой давления паров воды (*1*) (рис. 39) определяют давление, соответствующее давлению паров воды при найденной температуре. Величину давления паров воды можно, конечно, также нанести на диаграмму рис. 38, но в этом случае трудно будет отсчитывать промежуточные значения.

На рис. 30 и 39 показаны обычные кривые давления паров; совершенно ясно, что требуется сравнительно большое число данных, чтобы можно было получить воспроизводимые кривые. Поэтому стали искать способы выражения этих зависимостей в виде прямых. Если нанести на графике логарифм давления паров вещества в зависимости от обратной величины соответствующей абсолютной температуры, то по уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$\lg P = \frac{-L}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \qquad (21)$$

получают прямую линию. Здесь $R$ — газовая постоянная, $L$ — скрытая теплота испарения, $c$ — пока неопределенная постоянная интегрирования [46].

На рис. 40 это показано для нескольких веществ на специальной бумаге[1]), где по оси ординат отложено $\lg P$, а по оси абсцисс $1/T$; одновременно на оси абсцисс нанесены абсолютные температуры в пределах от 250 до 400°K или же температуры в пределах от —23 до 127°C [47]. Можно констатировать, что наклон этих прямых давления паров является показателем величины скрытой теплоты испарения. Изменив уравнение Клаузиуса — Клапейрона (21) следующим образом:

$$\lg P_2 = \frac{L_2}{L_1} \lg P_1 + c,$$

можно логарифм давления паров вещества 2 нанести в зависимости от логарифма давления паров вещества 1 и в этом случае также

[1]) Бумага фирмы «Шеферс Файнпапир», Плауэн. Заказ № 602 для предела температур от —24 до 726°; заказ № 603 для предела температур от —23 до 127°.

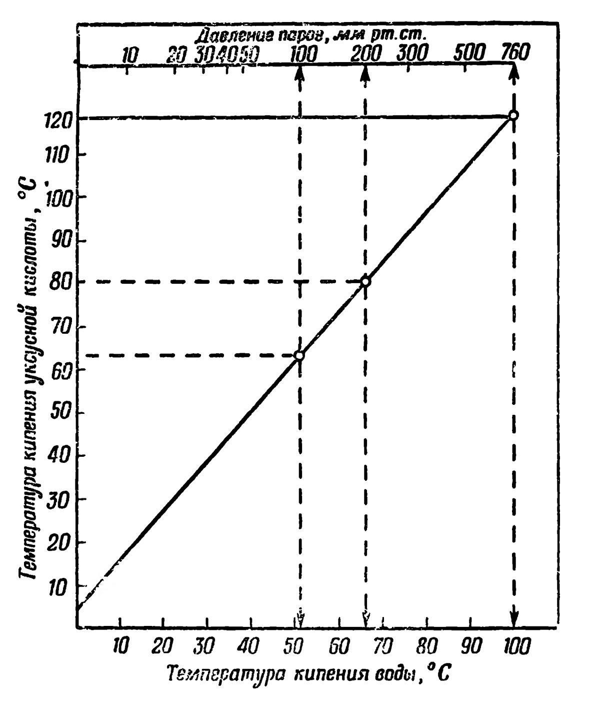



Рис. 38. Прямая, характеризующая давление паров уксусной кислоты и построенная по правилу Дюринга; эталонное вещество — вода.

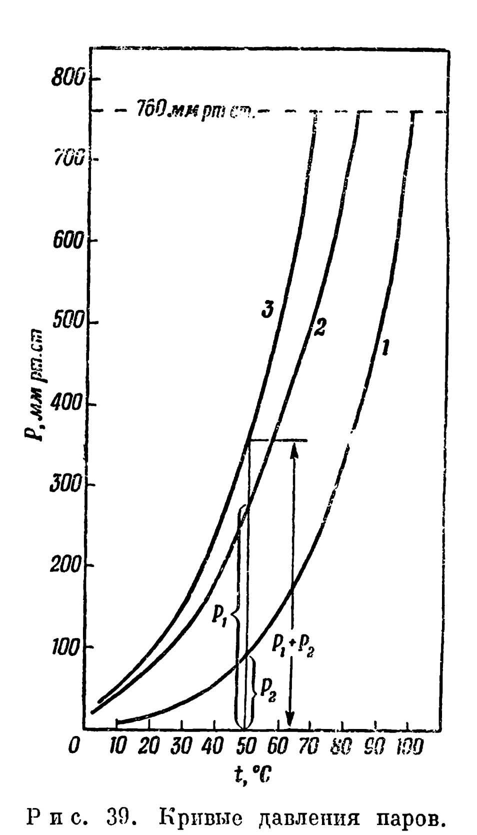



Рис. 39. Кривые давления паров.
*1* — вода; *2* — бензол; *3* — суммарная кривая вода + бензол.

получить прямую линию. Наклон этих прямых определяется соотношением обеих теплот испарения. Целесообразно поэтому в качестве эталона для углеводородов брать *н*-гексан, а для ассоциированных веществ, таких, как кисло́ты и спирты,— воду, поскольку эти вещества обладают большой скрытой теплотой испарения.

По правилу Трутона скрытая теплота испарения веществ, не обладающих слишком высокой или слишком низкой температурой

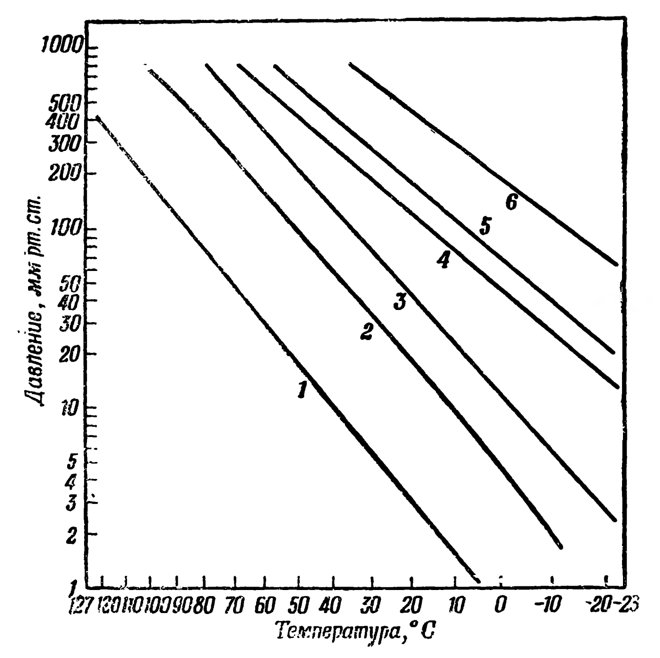



Рис. 40. Зависимость давления паров от температуры в системе координат $\lg P - \frac{1}{T}$

*1* — пропионовая кислота; *2* — вода; *3* — этиловый спирт; *4* — *н*-гексан; *5* — ацетон; *6* — эфир.

кипения, равна $L = 21\ T$ *кал/моль* при температуре кипения под атмосферным давлением[1]). При этой температуре кипения уравнение (21) превращается в уравнение

$$\lg 760 = \frac{-21}{4,575} + c. \qquad (22)$$

Отсюда константа $c$ равна 7,69. Это соответствует предельному давлению паров $4{,}9 \cdot 10^7$ *мм* рт. ст. при $T = \infty$ независимо от рода вещества [46].

[1]) Эту температуру часто называют «нормальной температурой кипения» (сокращенно н. т. к.).— *Прим. ред.*

Следовательно, ход прямых, изображающих давление паров всех обычных неассоциированных веществ в пределах действия уравнения Клаузиуса — Клапейрона и правила Трутона, таков, что при экстраполяции на $\frac{1}{T}=0$ или $T=\infty$ все эти прямые пересекаются на диаграмме в точке $P$ с ординатой $\lg P = 7.69$.

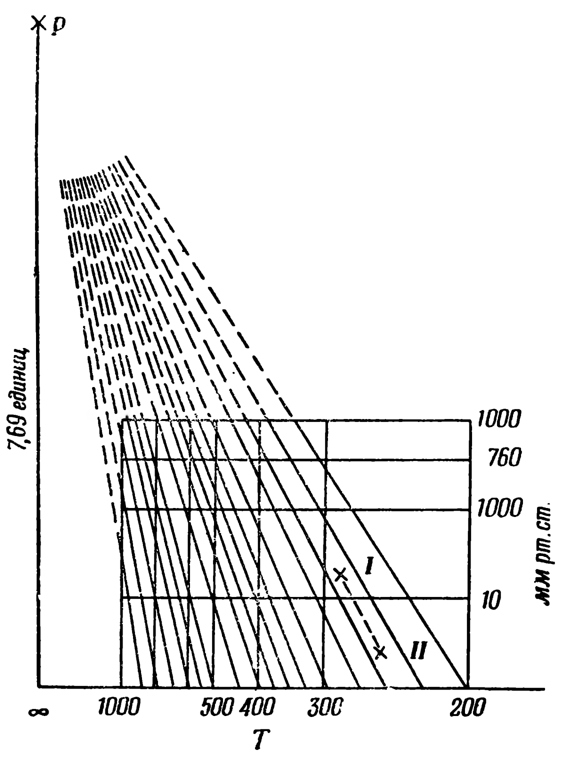



Рис. 41. Диаграмма Шваба.

Полюс $P$: ордината $\lg P = 7{,}69$, абсцисса $T = \infty$. *Пример*: $I$ — заданная пара сопряженных значений ($p_1$, $T_2$); $II$ — искомая пара сопряженных значений ($p_2$, $T_1$).

На диаграмму Шваба[1]) наносят известную сопряженную пару давление — температура кипения; соответствующая точка может быть расположена на одной из директрис (направляющих линий) или же между двумя директрисами. Искомые величины можно затем соответственно интерполировать (рис. 41). Рекомендуется перед определением по диаграмме Шваба [46] установить величину константы Трутона [48, 49] для данного вещества, так как по

[1]) Бумага фирмы «Шлайхер и Шюль», заказ № 4021/2.

отклонению последней от значения 21,0 уже можно примерно оценить степень точности, которая будет достигнута.

Если известны температура кипения и теплота испарения какого-либо вещества, то можно применять приведенную у Виттенбергера [50] диаграмму Бергхольма — Финнера [51], в которой, кроме сетки, где $\frac{1}{T}$ нанесено в зависимости от $\lg P$, имеется еще в верхней части шкала в килограмм-калориях.

Хофман и Флорин [52] описали метод, аналогичный известной диаграмме Кокса [53], по которому логарифм давления паров наносят, пользуясь температурной шкалой, построенной по эталонному веществу; при этом образуется пучок лучей, ведущих к полюсу. В этих диаграммах, составленных для определенных классов веществ — «семейств на диаграмме Кокса» — все прямые, выражающие давление паров, соединяются в точке $P_\infty/T_\infty$, представляющей собой для отдельных классов веществ определенную величину. Таким образом, достаточно знать одну температуру кипения при определенном давлении, чтобы путем соединения с полюсом получить всю прямую давления паров. В табл. 1/4 (см. приложение, стр. 576) приведены полученные Дрейсбаком значения для 21 семейства на диаграмме Кокса с конечными точками $T_\infty$ и $P_\infty$, а на рис. 42 показана диаграмма Кокса для семейства алкилбензолов.

Кокс сначала наносил $\lg P$ в зависимости от $\frac{1}{T}$ и в качестве директрисы (направляющей линии) проводил прямую, образующую угол с ординатой. Затем в соответствии с данными для $P$ (ордината) на абсциссу были нанесены экспериментально полученные значения температур кипения для воды. Дэвис [54], а также Калингерт и Дэвис [55] усовершенствовали диаграмму Кокса, нанеся $\lg P$ в зависимости от $\frac{1}{(t+230)}$. В таком виде диаграмму Кокса можно рассматривать как графическое изображение уравнения Антуана (18) с $c = 230$. Эта константа применима, однако, только к алифатическим углеводородам [56].

Очень существенно построить диаграмму Кокса в правильном масштабе. Чтобы нанести температуру в пределах 200° с точностью 1°, необходимо применять диаграмму Кокса размером примерно $1{,}5 \times 0{,}95$ *м*. Дрейсбах [17] дает точные указания для построения диаграммы Кокса, позволяющей рассчитывать данные с необходимой для лабораторной практики точностью. Ординату с логарифмической шкалой давлений подразделяют таким образом, что восемь диапазонов для давлений от 0,1 до $10^7$ *мм* рт. ст. имеют общую длину 1,422 *м*.

Абсцисса со шкалой температур в пределах от —100 до 10 000° имеет длину 0,984 *м*. Шкалу температур можно рассчи-

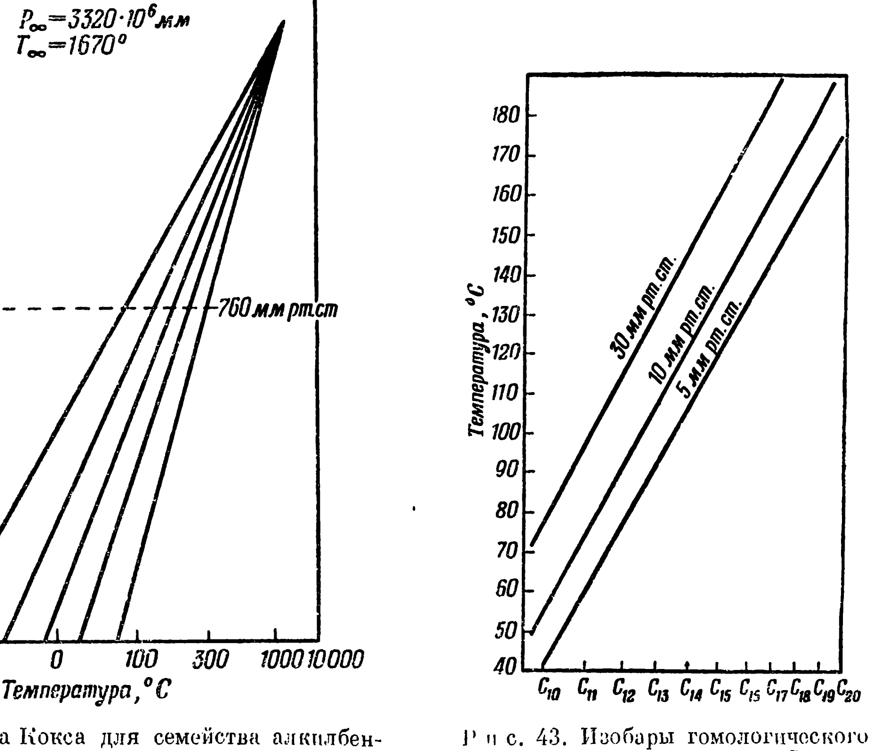



Рис. 42. Диаграмма Кокса для семейства алкилбензолов.

Рис. 43. Изобары гомологического ряда *н*-парафинов $C_{10}$—$C_{20}$.

тать по следующим уравнениям:

$$t = \frac{230\,(l)}{37,17 - l} \qquad (23)$$

или

$$l = \frac{37,17t}{230 + t}, \qquad (24)$$

где $t$ — температура в °C, $l$ — длина в дюймах (25,4 *мм*).

Нулевая точка в середине удалена на 0,438 *м* от левой точки, соответствующей —100°; значение $l$ показывает положительное или отрицательное отклонение от нулевого значения. Рекомендуется применять температурные интервалы, приведенные в табл. 7.

*Таблица 7*

**Шкала температур для диаграммы Кокса**

| Температурный интервал I, °C | Цена деления, °C |
|---|---|
| От —100 до 200 | 10 |
| От 200 до 600 | 50 |
| От 600 до 2000 | 100 |
| От 2000 до 4000 | 500 |
| От 4000 до 10 000 | 1000 |

После этого производят дальнейшее подразделение:

| Температурный интервал II, °C | —100—0 | 0—200 | 200—600 | 600—1000 | > 1000 |
|---|---|---|---|---|---|
| Подразделение I | 10° | 10° | 50° | 100° | Деления становятся слишком мелкими для получения пригодных значений |
| Подразделение II | 10·1° | 5·2° | 5·10° | 2·50° | |

Следует еще описать метод, специально предназначенный для гомологических рядов. По оси ординат наносят температуры кипения в линейном масштабе, а по оси абсцисс — число атомов углерода в молекуле компонентов в логарифмическом масштабе. Затем на диаграмму наносят изобары для различных давлений, подобно тому, как это сделано на рис. 43 для парафинов $C_{10}$—$C_{20}$

с прямой цепью при давлениях 5, 10 и 30 *мм* рт. ст. Таким способом можно успешно интерполировать неизмеренные значения и экстраполировать данные для соединений с числом атомов углерода в молекуле менее $C_{10}$ и более $C_{20}$. Преимущество такого метода заключается также и в том, что при проведении ректификации при определенном давлении всегда можно быстро ориентироваться, из какого числа атомов углерода состоит молекула отбираемого дистиллата.

Имеется еще ряд более точных методов для расчета давления паров. В статьях Гофмана и Флорина [52], Фальдикса и Штаге [56], а также Штаге и Юилфса [49] дан систематизированный обзор этих способов; очень важно для работы выбрать метод, наиболее близко отвечающий задачам, поставленным перед исследователем. Но всегда следует иметь в виду, что все эти способы представляют собой лишь приближенные методы расчета, а максимальной точностью обладают только тщательно полученные экспериментальные данные.

## 4.5 УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ДИАГРАММА $p$—$x$

Молекулы любой жидкости движутся в ней с различной скоростью; молекулы, обладающие максимальной скоростью, наиболее легко проникают через поверхность жидкости, переходя в пространство, находящееся над жидкостью (испарение). Для превращения жидкости в пар необходимо затратить теплоту парообразования; эта теплота отнимается в данном случае от жидкости, в результате чего последняя охлаждается. Путем подвода теплоты парообразования извне достигается более быстрое испарение и жидкость закипает.

Пар представляет собой, следовательно, газ вблизи температуры кипения или конденсации. При ректификации образуется, как правило, только насыщенный пар, находящийся в контакте с жидкой фазой; при этом в состоянии равновесия из жидкой фазы переходит в газообразную фазу такое же количество молекул, какое из газообразной фазы переходит в жидкую. Ненасыщенный пар образуется лишь в том случае, когда насыщенный пар не имеет более контакта с жидкостью и нагревается выше температуры насыщения или же расширяется. В этих условиях он лишен возможности воспринимать в соответствии со своей более высокой температурой дополнительное количество молекул из жидкой фазы.

Общее уравнение состояния (26) для газов вблизи температуры сжижения при высоком давлении и при ассоциации молекул можно рассматривать лишь как приближенное и предельное уравнение, т. е. оно применимо только для идеальных газов, а не для насыщенных паров, с которыми, как правило, имеют дело при ректификации.

Вышеуказанные обстоятельства учтены в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2_{\text{мол.}}}\right)(V_{\text{мол.}} - b) = RT. \qquad (25)$$

Здесь $a$ и $b$ — константы; в $b$ учтен собственный объем молекул газа, а в $\frac{a}{V^2_{\text{мол.}}}$ — силы притяжения, действующие между молекулами. Под $P$ следует понимать давление, оказываемое газом на окружающую его среду, а под $V_{\text{мол.}}$ — мольный объем. Но и уравнение состояния Ван-дер-Ваальса ни для какого вещества не является точным, поскольку межмолекулярные силы подчиняются не такому простому закону, который Ван-дер-Ваальс положил в основу своего уравнения. Уравнение пятой степени Планка [57] представляет собой уравнение состояния, наиболее близко отвечающее реальному поведению газов и паров.

Проведение расчетов по уравнениям третьей и пятой степени, несомненно, представляет трудности; поэтому в практике ректификации берут за основу уравнение состояния:

$$p \cdot V = \frac{p_0 \cdot V_0}{273,16} \cdot T,$$

$$p \cdot V = R \cdot T, \qquad (26)$$

выведенное из газовых законов Гей-Люссака и Бойля-Мариотта, и предполагают, что пары достаточно точно подчиняются этому общему уравнению состояния. Газ тем больше приближается к идеальному состоянию, чем меньше его плотность (чем ниже давление) и чем выше температура.

Если в выражение $\frac{p_0 \cdot V_0}{273,16} = R$ подставить данные для нормальных условий, а именно для $p_0 = 760$ *мм* рт. ст. (1 *атм*) и для $V_0 = 22,414$ *л* (объем одного моля при 0°), то получим мольную газовую постоянную $R = \frac{1,0 \cdot 22,414}{273,16} = 0,082$ *л·атм*/°К.

Отсюда вытекает для любого числа молей газа или пара следующее уравнение состояния:

$$p \cdot V = Mz \cdot 0,082 \cdot T; \qquad (27)$$

при этом надо иметь в виду, что при лабораторной ректификации мы имеем дело с малыми количествами вещества, поэтому и расчеты ведем в грамм-молях, а не в килограмм-молях, как это принято в промышленности.

Если необходимо рассчитать объем паров испаренного вещества для определенного давления и определенной температуры, то пользуются уравнением:

$$V = \frac{M_z \cdot 0,082 \cdot T \cdot 760}{p}. \qquad (28)$$

Для атмосферного давления 760 *мм* рт. ст. (1 *атм*) уравнение (28) для одного моля упрощается, превращаясь в

$$V = T \cdot 0{,}082, \qquad (29)$$

где $V$ — в литрах, $p$ — в *мм* рт. ст., $M_z$ — в грамм-молях.

Расчет плотности пара $\gamma_D$ для 1 моля при нормальных условиях производят по уравнению:

$$\gamma_D = \frac{M}{22{,}4}\ г/л. \qquad (30)$$

При пересчете на другое давление и другую температуру получаем:

$$\gamma_D = \frac{M}{22{,}4} \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273{,}16}{273{,}16 + t}, \qquad (31)$$

где $p$ — в *мм* рт. ст.; $t$ — в °C.

Если постоянные значения объединить, то уравнение (31) превращается в уравнение:

$$\gamma_D = \frac{M \cdot p}{T} \cdot 0{,}01605. \qquad (32)$$

В этом случае вес определенного объема газа очень просто рассчитать по уравнению:

$$G = V \cdot \gamma_D.$$

Как было показано выше, на взаимную растворимость компонентов оказывают влияние межмолекулярные силы взаимодействия, которыми обусловлены также и другие свойства двойных смесей, представленные по Торману [58] в табл. II/4 (см. приложение, стр. 579).

Если взаимная растворимость компонентов практически отсутствует, то оба компонента и образующиеся из них пары ведут себя так, как будто каждый из них находится один при той же температуре (табл. II/4, ряд I, тип 1—3, см. приложение, стр. 579). Такие условия имеют место при перегонке с паром (глава 6.1).

По закону Дальтона общее давление газовой смеси равно сумме давлений, которое имел бы каждый газ, находясь один при той же температуре в том же объеме:

$$P_g = p_1 + p_2. \qquad (33)$$

Отсюда состав паров нерастворимых смесей (в мол. %) в пересчете на нижекипящий компонент при той же температуре рассчитывают следующим образом:

$$y_1^* = \frac{p_1}{P_g} \cdot 100\ мол.\ \%. \qquad (34)$$

Насколько проще вести расчеты в мольных соотношениях, становится особенно ясно, если эти же определения произвести в весовых соотношениях.

Содержание нижекипящего компонента в парах в весовых процентах определяют следующим образом:

$$y_1^* = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_1 \cdot M_1 + p_2 \cdot M_2} \cdot 100 \text{ вес. } \%, \tag{35}$$

причем парциальные давления паров $p_1$ и $p_2$ относят к одной и той же температуре.

Чтобы определить парциальные давления (табл. II/4, ряд I) для выполнения таких расчетов состава паров нерастворимых смесей, на диаграмму наносят обе кривые давления паров и получают суммарную кривую обоих парциальных давлений подобно тому, как это сделано для компонентов вода и бензол на рис. 39 (см. также рис. 219). Давлению 760 *мм* рт. ст. соответствует температура кипения смеси 69,0°. Состав паров по уравнению (34) равен:

$$y^* = \frac{534}{760} \cdot 100 = 70{,}2 \text{ мол. } \%,$$

а при пересчете в весовые проценты по диаграмме (табл. VII/3, см. приложение, стр. 575) составляет 91,0 вес. %.

Если рассматривать горизонтальные ряды I и II в табл. II/4, где на диаграмме по оси абсцисс указан состав смеси в мольных процентах в расчете на нижекипящий компонент, то получаются следующие соотношения [58].

*Ряд I. Парциальные давления нижекипящего компонента L и вышекипящего компонента W при постоянной температуре (диаграмма p—x).*

При постоянной температуре давление паров смеси зависит только от ее состава. Если межмолекулярные силы взаимодействия между однородными молекулами больше, чем между разнородными, то наблюдается лишь ограниченная склонность к взаимной растворимости. Процесс растворения протекает с поглощением тепла, что приводит к уменьшению теплоты парообразования. Но при этом увеличивается летучесть, и давление паров будет выше, чем это соответствовало бы идеальной смеси (табл. II/4, ряд I, типы 1—3, см. приложение, стр. 579). Отклонения от поведения идеальных газов формально можно выразить через коэффициент активности ε; тогда закон Рауля примет форму $p_1 = P \cdot x_1 \cdot \varepsilon_1$ [см. также уравнение (66)].

Тип 4 соответствует идеальным смесям с полной взаимной растворимостью (силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинаковы), в которых теплоты растворения отсутствуют, а поэтому парциальные давления пропорциональны составам жидкости. В этом случае расчет парциальных давлений

паров очень упрощается, поскольку по закону Рауля

$$p_1 = \frac{x_1 \cdot P_1}{100}, \qquad (36)$$

$$p_2 = \frac{(100 - x_1) \cdot P_2}{100}, \qquad (37)$$

где $P_1$ и $P_2$— давления паров чистых компонентов при заданной температуре.

Если межмолекулярные силы взаимодействия между неоднородными молекулами больше, чем между однородными молекулами, то процесс растворения протекает экзотермически, и вследствие повышенной растворимости каждого компонента в смеси теплота испарения из раствора будет выше, чем для чистого компонента. Это затрудняет парообразование и приводит к понижению давления паров. В табл. II/4 (ряд I, тип 5) в качестве примеров приведены смеси с особой точкой (минимальное давление паров).

*Ряд II. Общее давление паров смеси при постоянной температуре (диаграмма p—x).*

Общее давление получают простым сложением парциальных давлений. В случае смесей взаимно нерастворимых веществ общее давление не зависит от состава смеси; для ограниченно растворимых смесей это наблюдается только в интервале концентраций, в котором также происходит расслоение. В типах 1—3, следовательно, всегда имеет место максимум давления паров, превышающий давление паров идеальных смесей, общее давление которых выражается прямой линией (тип 4). Пример типа 5 представляет собой обратный случай. Здесь кривая общего давления имеет минимум, расположенный ниже прямой, выражающей общее давление идеальных смесей. Линию, вогнутую по отношению к оси $x$, обычно называют положительной кривой давления паров (максимальное давление паров), а линию, выпуклую по отношению к оси $x$,— отрицательной кривой давления паров[1]) (минимальное давление паров) [59]. Для идеальных смесей общее давление получают сложением уравнений (36) и (37):

$$P_g = p_1 + p_2 = \frac{x_1 P_1 + (100 - x_1) P_2}{100}. \qquad (38)$$

Другие методы расчета изложены в работах Маца [59], Кортюма и Бухгольц-Майзенхаймера [60], а также Бошняковича [61].

[1]) В советской литературе пользуются терминологией «раствор с положительным (или отрицательным) отклонением от закона Рауля».—*Прим. ред.*

## 4.6 ДИАГРАММА КИПЕНИЯ $t$—$x$ И КРИВАЯ РАВНОВЕСИЯ $y^*$—$x$

До сих пор мы рассматривали свойства двойных смесей при постоянной температуре; теперь следует перейти к изучению поведения смесей при постоянном давлении. Такие условия имеют место при ректификации, протекающей обычно изобарически со стремлением к установлению равновесия между жидкой и паровой фазами.

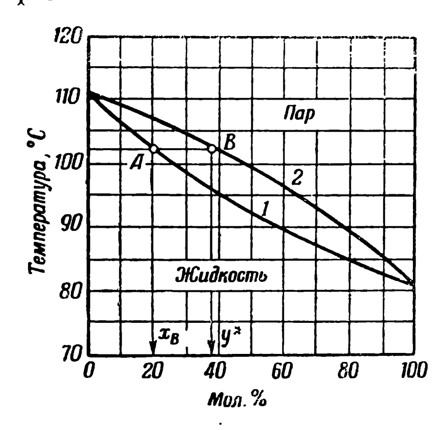



Рис. 44. Диаграмма кипения смеси бензол — толуол при 760 *мм* рт. ст.

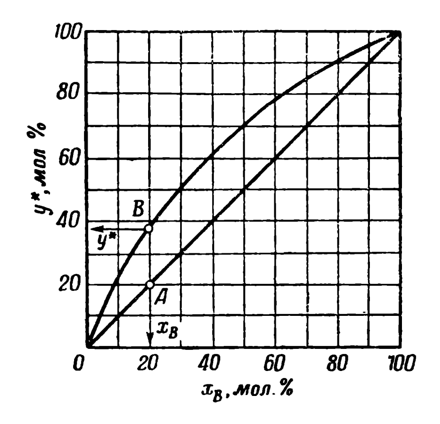



Рис. 45. Кривая равновесия смеси бензол — толуол при 760 *мм* рт. ст.

На диаграмме кипения обычно показаны температуры кипения и равновесные составы двойных смесей при постоянном давлении (табл. II/4, ряды IV и V, см. приложение, стр. 579). В системе координат с $t$ в качестве ординаты и $x_B$ в качестве абсциссы наносим кривую кипения *1* и кривую конденсации *2*, концы которых совпадают. На рис. 44 приведена диаграмма кипения смеси бензол—толуол. Для всех точек выше кривой конденсации *2* смесь находится полностью в парообразном состоянии. Для точек, расположенных между обеими кривыми, система состоит частично из жидкости и частично из пара, а ниже кривой кипения *1* находится только жидкость. Предположим, что мы нагреваем смесь состава $x_B$; она начинает кипеть при температуре $t$, и паровая фаза будет иметь состав $y^*$. Жидкая фаза $x_B$ находится в равновесии с паровой фазой $y^*$ при температуре $t$. Диаграмма кипения экспериментально определяется так же, как и кривая равновесия (см. главу 4.63); аналогичным путем ее можно использовать для определения необходимого количества теоретических тарелок. На рис. 45 приведена кривая равновесия смеси бензол—толуол, полученная на основании диаграммы кипения. Точки $A$ и $B$ расположены теперь одна над другой. Преимущество диаграммы кипения

состоит в том, что при проведении ректификации по температуре в верхней части колонны можно определить концентрацию головного продукта. При работе с тарельчатыми колоннами диаграмма кипения позволяет вести непрерывный контроль за концентрацией на тарелках по перепадам температуры в колонне. Зная температуру на тарелках, можно определить оптимальную тарелку питания и тарелку для отбора боковых потоков по высоте колонны.

Для расчета диаграммы кипения идеальной многокомпонентной системы Флорин [62] приводит метод, позволяющий ограничиться расчетом только нескольких точек кривой; при этом рассчитывают также и наклон кривой в данных точках.

В табл. II/4, ряды IV и V (см. приложение, стр. 579) показана форма кривых на диаграммах кипения для различных типов смесей. В смесях типа 1—3 температура кипения в широком диапазоне ниже температуры кипения чистых компонентов (минимальная температура кипения); в смесях типа 5, наоборот, в определенном интервале концентраций температура кипения выше температуры кипения чистых компонентов (максимальная температура кипения). Точки соприкосновения кривой кипения с кривой конденсации соответствуют особой точке смесей (азеотропная точка).

Кривая равновесия характеризует связь между концентрацией жидкости $x_B$ и соответствующей концентрацией пара $y^*$ в состоянии равновесия. Кривая равновесия является, следовательно, основой для расчета числа теоретических тарелок графическим методом Мак-Кэба и Тиле [63], который благодаря своей простоте наиболее часто применяется на практике. В табл. II/4, ряд III (приложение) приведены кривые равновесия для смесей различного типа. В случае нерастворимых веществ кривая равновесия представляет собой прямую линию (тип 1), пересекающую диагональ в точке, которая называется особой точкой. В этой точке концентрация паров равна концентрации жидкости; обогащение паров нижекипящим компонентом при более высокой концентрации жидкости $x_B$ уже невозможно; наоборот, пары в этой области концентраций жидкости содержат меньше нижекипящего компонента, чем жидкость. Состав дистиллата для смесей взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых веществ в широких пределах изменения концентраций остается постоянным, и только вблизи концентраций 0 и 100% появляются промежуточные составы (смеси типа 1 и 2). Для смесей с максимумом давления паров концентрация пара ниже концентрации исходной жидкости $x_B$ наблюдается на кривой выше особой точки (тип 3), а для смесей с минимумом давления паров — ниже особой точки (тип 5). Для смесей типа 4 характерна форма кривой, свойственная идеальным смесям, в которых $y^*$ всегда больше $x_B$.

## 4.61 Расчет кривой равновесия

Определение кривой равновесия расчетным путем возможно лишь для нерастворимых и идеальных смесей[1]), а также для смесей с ограниченной растворимостью; точное же определение смесей с максимальным и минимальным давлением паров осуществимо только экспериментально.

Отношение парциального давления $p_1$ к общему давлению $P_g$ для нерастворимых смесей остается постоянным в широких пределах (табл. II/4, ряды I и II, тип 1, см. приложение, стр. 579); в связи с этим и для кривой равновесия по уравнению (34) получается соответственно постоянное значение $y^*$, т. е. прямая линия (табл. II/4, ряд III, тип 1).

Если рассматривают смеси с ограниченной растворимостью, то необходимо в уравнение (34) вместо $p_1$ подставлять не рассчитанное значение парциального давления чистого компонента, а точное значение парциального давления паров, измеренное одним из методов, описанных выше (см. главу 4.41).

Для расчета кривой равновесия идеальных смесей, например химически родственных веществ, особенно относящихся к одному гомологическому ряду, можно использовать различные методы.

Для расчета равновесного состава паров по данным давления паров чистых компонентов следует применять закон Рауля. Согласно этому закону, парциальное давление компонента над раствором равно мольной доле этого компонента, умноженной на давление пара над этим компонентом в чистом виде при температуре, равной температуре раствора.

Закон Рауля:

$$p_1 = P_1 \cdot x_1 \quad (x_1 \text{ в мольных долях}), \tag{39}$$

$$p_1 = \frac{P_1 \cdot x_1}{100} \quad (x_1 \text{ в мол. \%}). \tag{40}$$

Для второго компонента:

$$p_2 = P_2 \cdot (1 - x_1) \quad (x_1 \text{ в мольных долях}), \tag{41}$$

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{100 - x_1}{100} \quad (x_1 \text{ в мол. \%}). \tag{42}$$

Общее давление $P_g$ рассчитывают по парциальным давлениям $p_1$ и $p_2$:

$$P_g = p_1 + p_2 = (P_1 \cdot x_1) + P_2 (1 - x_1) \quad (x_1 \text{ в мольных долях}), \tag{43}$$

$$P_g = p_1 + p_2 = \frac{(P_1 \cdot x_1) + P_2 (100 - x_1)}{100} \quad (x_1 \text{ в мол. \%}). \tag{44}$$

[1]) Следует отметить, что указанные расчеты могут быть выполнены также применительно к так называемым правильным растворам (см. Кричевский И. Р., Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, 2 изд., Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1952; Гильдебранд Д. Г., Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, Москва, 1938).— *Прим. ред.*

Поскольку равновесный состав паров $y^*$ равен отношению парциального давления компонента 1 к общему давлению $P_g$, то получаем:

$$y^* = \frac{p_1}{p_1+p_2} = \frac{P_1 \cdot x_1}{(P_1 \cdot x_1)+P_2 \cdot (1-x_1)} = \frac{P_1 \cdot x_1}{P_g}. \qquad (45)$$

Поясним это на примере. Пусть требуется рассчитать по данным давления паров кривую равновесия смеси бензол — толуол при 760 *мм* рт. ст., подчиняющейся закону Рауля. Вначале наносят значения давления паров в максимально большом масштабе и затем определяют давления паров обоих компонентов для различных температур (табл. 8).

*Таблица 8*

**Давление паров бензола и толуола при различных температурах**

| Температура, °C | Давление паров чистых компонентов, *мм* рт. ст. | | $\frac{P_1}{P_2} = a$ |
|---|---|---|---|
| | $P_1$ (бензол) | $P_2$ (толуол) | |
| 80 | 748 | 294 | 2,54 |
| 90 | 1013 | 408 | 2,46 |
| 100 | 1335 | 555 | 2,41 |
| 110 | 1739 | 747 | 2,33 |

После некоторого преобразования уравнения (43) для концентрации жидкости получаем:

$$x_1 = \frac{P_g - P_2}{P_1 - P_2} \cdot 100 \text{ мол. } \%. \qquad (46)$$

Если подставить в это уравнение значения для давления паров при $t=90°$, то получим:

$$x_1 = \frac{760-408}{1013-408} \cdot 100 = 58{,}18 \text{ мол. } \%. \qquad (47)$$

Внося значение $x_1$ в уравнение (45), получаем соответствующую равновесную концентрацию $y^*$:

$$y^* = \frac{1013 \cdot 58{,}18}{760} = 77{,}55 \text{ мол. } \%. \qquad (48)$$

Аналогичным образом можно рассчитать остальные значения. Чем больше имеется данных, тем легче получить кривую равновесия. Расчет можно вести не только для атмосферного давления, но и для любого другого давления, например для 20 *мм* рт. ст. В этом

случае вместо $P_g$ подставляют значение 20, а температуры изменяют в интервале между температурой кипения компонента 1 при 20 *мм* рт. ст. и температурой кипения компонента 2 при 20 *мм* рт. ст. Особенно удобна для этого форма табл. 9.

*Таблица 9*

**Расчет кривой равновесия жирных кислот $C_{10}$—$C_{11}$ нормального строения при $P_g=20$ мм рт. ст.**

| $t$, °C | $p_1$, мм рт. ст. | $p_2$, мм рт. ст. | По уравнению (46) $x_1$, мол.% | По уравнению (45) $y^*$, мол.% | $\alpha=\frac{p_1}{p_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 161,5 | 20 | 11,0 | 100 | 100 | 1,819 |
| 163 | 21 | 11,9 | 83,9 | 93,4 | 1,765 |
| 164 | 22 | 12,5 | 78,9 | 86,8 | 1,760 |
| 165 | 23 | 13,2 | 69,4 | 79,8 | 1,742 |
| 166 | 24,1 | 13,9 | 59,7 | 71,9 | 1,733 |
| 167 | 25,2 | 14,5 | 51,3 | 64,7 | 1,736 |
| 168 | 26,4 | 15,2 | 42,8 | 56,5 | 1,735 |
| 169 | 27,5 | 16,0 | 34,7 | 47,15 | 1,717 |
| 170 | 28,7 | 16,9 | 26,3 | 37,7 | 1,696 |
| 171 | 30,0 | 17,4 | 20,6 | 30,9 | 1,723 |
| 172 | 31,4 | 18 | 14,95 | 23,45 | 1,743 |
| 173 | 32,6 | 18,8 | 8,70 | 14,3 | 1,733 |
| 174,5 | 35,0 | 20 | 0 | 0 | 1,750 |

Кривую равновесия можно рассчитать также и графически, но этот метод гораздо сложнее и требует большей затраты времени, чем расчетный способ, поэтому мы только упоминаем о нем; более подробно метод описан Торманом [58] и Розенгартом [64].

Для идеальных двойных смесей кривую равновесия можно также рассчитать, объединяя закон Рауля и закон Дальтона, согласно уравнению

$$\frac{y^*}{1-y^*}=\frac{p_1}{p_2}=\frac{x\cdot P_1}{(1-x)\cdot P_2}=\frac{x}{1-x}\cdot\alpha,$$

в следующее уравнение ($x$ — мольная доля):

$$y^*=\frac{\alpha x}{1+x(\alpha-1)}\,. \qquad (49)$$

Здесь состав паров получают в виде мольной доли. По выведенному из (49) уравнению ($x$ — мольная доля)

$$y^*=\frac{100\alpha}{\frac{1}{x}+\alpha-1} \qquad (50)$$

определяют состав паров в мольных процентах.

В эти уравнения введено значение $\alpha = \frac{P_1}{P_2}$, которое мы называем коэффициентом разделения[1]) (глава 4.62) или относительной летучестью. В случае идеальных смесей значение $\alpha$ для области между температурами кипения чистых компонентов можно считать практически постоянным (см. табл. 9). Для смеси бензол—толуол в табл. 8 по данным $P_1$ и $P_2$ рассчитаны значения $\alpha$; они лежат, как это видно из таблицы, между 2,54 и 2,33. Среднее арифметическое значение $\alpha$ равно 2,43. Можно также из двух значений $\alpha$, а именно при температурах кипения обоих чистых компонентов, рассчитать по уравнению

$$\alpha_{\text{ср.}} = \sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2} \tag{51}$$

или

$$\lg \alpha_{\text{ср.}} = \frac{\lg \alpha_1 + \lg \alpha_2}{2} \tag{52}$$

среднее геометрическое значение, которое практически совпадает со средним арифметическим. Это значение $\alpha$ подставляют в уравнение (49) или (50) и, задавая определенное значение $x$, рассчитывают концентрацию равновесных паров $y^*$. Для системы бензол—толуол получают данные, приведенные в табл. 10 (левая половина таблицы).

*Таблица 10*

**Расчет равновесной концентрации $y^*$ для системы бензол—толуол с $\alpha = 2,43$**

| $x$, мол.% | $y^*$, рассчитанный по уравнению (49) или (50), мол.% | Δ мол.% (по сравнению с опытными данными) | $y^*$, полученный из идеальной кривой равновесия, $\alpha=2,4$ | Δ мол.% (по сравнению с опытными данными) | Опытные данные Киршбаума [55] |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 21,2 | —0,4 | 20,0 | +0,8 | 20,8 |
| 20 | 37,8 | —0,6 | 37,2 | ±0,0 | 37,2 |
| 30 | 51,1 | —0,4 | 51,0 | —0,3 | 50,7 |
| 40 | 61,8 | +0,1 | 61,0 | +0,9 | 61,9 |
| 50 | 70,8 | +0,5 | 70,8 | +0,5 | 71,3 |
| 60 | 78,7 | +0,4 | 78,4 | +0,7 | 79,1 |
| 70 | 85,0 | +0,7 | 84,8 | +0,9 | 85,7 |
| 80 | 90,7 | +0,5 | 91,0 | +0,2 | 91,2 |
| 90 | 95,6 | +0,3 | 95,6 | +0,3 | 95,9 |

Определение равновесных данных для идеальных смесей еще больше упрощается, если предварительно рассчитать по уравне-

[1]) В современной научно-технической литературе общепринятым является термин «относительная летучесть».— *Прим. ред.*

нию (49) для ряда значений $\alpha$, например от 1,2 до 5,0, идеальные кривые равновесия, приведенные в табл. III/4, (см. приложение, стр. 580). После определения среднего значения $\alpha$ для какой-либо смеси остается только взять равновесные данные из табл. III/4. Таким путем можно рассчитать кривую равновесия для любого давления. В этом случае нет необходимости определять $x_1$ и $y^*$ в табл. 9, так как достаточно определить только среднее значение $\alpha$. Приведенные в табл. 10 значения для $\alpha=2{,}4$ (правая половина таблицы) показывают, что, даже пренебрегая в величине $\alpha$ вторым знаком после запятой, можно все же получить достаточно точные значения $y^*$. Ввиду вышеизложенного можно считать, что этот метод имеет преимущество для быстрых прикидочных расчетов.

Номограмму Орличека и Пёля (табл. VI/3, см. приложение, стр. 574) можно применить для расчета кривой равновесия идеальных двойных смесей [65]. Левая шкала — мольная доля в жидкой фазе ($x_B$), правая шкала — равновесный состав паровой фазы ($y^*$). Рассмотрим в качестве примера систему бензол—толуол. Для $x=50$ мол. % и $\alpha=2{,}4$ получаем на правой шкале значение 70,8 мол. % для $y^*$ в соответствии с указанным примером; эта цифра совпадает с расчетной. Номограмма построена в мольных долях. При использовании номограммы следует учитывать, что в случаях, когда значения $\alpha$ или $Q$ лежат выше 1, имеются в виду цифры без кружков на шкалах $X$ и $Z$. Если же значения $\alpha$ и $Q$ (средняя шкала) меньше 1[1]), то на шкалах $X$ и $Z$ следует брать цифры в кружках.

Мы ограничились рассмотрением двойных смесей, поскольку многокомпонентную смесь при расчете можно рассматривать как определенное количество двойных смесей. Методы расчета трехкомпонентных смесей с полной или ограниченной растворимостью подробно рассмотрены Торманом [58] и Мацом [59].

Специально для условий нефтяной промышленности Умштеттер и Флашка [66] разработали метод расчета диаграмм равновесия по кривым давления паров компонентов, которые могут также представлять собой смеси различных веществ. Точность расчетов значительно повышается благодаря тому, что здесь учитываются теплоты испарения и растворения. Метод расчета применим также и к азеотропным смесям.

## 4.62 Летучесть, относительная летучесть $\alpha$ и коэффициент активности $\varepsilon$

Под летучестью $F$ мы понимаем способность вещества переходить в парообразное состояние. Она выражается в виде отношения пар-

[1]) Применение в этом случае величин $\alpha<1$ является простой условностью; действительные значения $\alpha$ всегда $\geqslant 1$, так как относительную летучесть всегда определяют по отношению к компоненту, менее летучему в данных условиях.— *Прим. ред.*

циального давления паров вещества к его мольной доле в равновесной жидкой смеси при определенной температуре:

$$F_1 = \frac{p_1}{x_1}, \quad F_2 = \frac{p_2}{x_2}. \tag{53}$$

Отсюда получаем относительную летучесть двойной смеси:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\dfrac{p_1}{x_1}}{\dfrac{p_2}{x_2}} = \frac{p_1 \cdot x_2}{p_2 \cdot x_1}, \text{ (всегда } F_1 > F_2). \tag{54}$$

Для идеальных смесей летучесть не зависит от состава[1]) и равна давлению паров чистого вещества. По закону Рауля для нижекипящего компонента 1 идеальной смеси справедливо уравнение:

$$p_1 = P_1 \cdot x_1, \tag{55}$$

а для вышекипящего компонента 2:

$$p_2 = P_2 \cdot x_2$$

или

$$p_2 = P_2 (1 - x_1), \tag{56}$$

т. е. парциальное давление компонента равно произведению давления паров чистого компонента и содержания этого же компонента в жидкости при той же температуре, выраженного в мольных долях.

По уравнению (34) равновесная концентрация пара равна

$$y_1^* = \frac{p_1}{P_g} \quad \text{и} \quad y_2^* = \frac{p_2}{P_g}.$$

Если подставить уравнения (55) и (56) в эти два уравнения, то получим:

$$y_1^* = \frac{P_1 \cdot x_1}{P_g} \quad \text{и} \quad y_2^* = \frac{P_2 \cdot x_2}{P_g}. \tag{57}$$

При делении уравнений (57) будем иметь:

$$\frac{y_1^*}{y_2^*} = \frac{P_1 \cdot x_1}{P_2 \cdot x_2} \quad \text{или} \quad \frac{y_1^* \cdot x_2}{y_2^* \cdot x_1} = \frac{P_1}{P_2} = \alpha. \tag{58}$$

Но это выражение идентично (54), поэтому относительную летучесть идеальной смеси значительно проще выражать через соотношение давлений паров чистых компонентов, при этом $P_1 > P_2$.

---

[1]) Автор пренебрегает изменением летучести компонента в растворе, связанным с тем, что температура кипения любого раствора при постоянном давлении не остается постоянной при изменении состава. Формулировка автора справедлива лишь при изотермических условиях фазового равновесия.— *Прим. ред.*

Для определения относительной летучести по уравнению (58) на практике достаточно по кривым давления паров обоих чистых компонентов для температур, лежащих между температурами кипения компонентов, отсчитать соответствующие давления и получить соотношение $\frac{P_1}{P_2}$ или же определить средние значения по уравнениям (51) и (52), как это уже было описано в главе 4.61.

Относительная летучесть может быть также определена приближенно по температурам кипения компонентов. С помощью правила Трутона при $K=20{,}5\left(=\frac{L}{T}\ \frac{кал}{°C}\right)$ и уравнения Клапейрона Роз [67] установил зависимость между температурами кипения и относительной летучестью двух обычных жидкостей:

$$\lg \alpha = 8{,}9\,\frac{T_2-T_1}{T_2+T_1}\,. \tag{59}$$

Трегубов [68] приводит следующее приближенное уравнение:

$$\alpha = 4{,}6\left[\frac{T_1}{T_2}\right]^n, \tag{60}$$

где показатель степени $n$ для углеводородов равен 11. Рихтер [69] предлагает уравнение:

$$\lg \alpha = 4{,}6\,\frac{\Delta Kp_{760}}{T}\,, \tag{61}$$

где $\Delta Kp_{760}$ — разность температур кипения компонентов (°C) при 760 *мм* рт. ст., $T$ — средняя абсолютная температура колонны (°K), являющаяся средней температурой кипения.

На диаграмме (рис. 46) значения $\lg \alpha$ нанесены согласно уравнению (61) в зависимости от разности температур кипения и средней температуры колонны в диапазоне от —50 до +150°. Если нанести давления паров двух компонентов на диаграмму $\lg P/\frac{1}{T}$, то достаточно только определить разность значений ординаты, чтобы получить (см. рис. 40)

$$\lg \alpha = \lg P_1 - \lg P_2. \tag{62}$$

Мельполдер и Хидингтон [70] вывели следующие уравнения, дающие отклонения в пределах 0—6,2%, причем большей частью отклонения не превышают 1%. Для атмосферного давления:

$$\lg \alpha = \frac{t_2-t_1}{T}\,(3{,}99+0{,}001939T). \tag{63}$$

Для давлений выше и ниже 760 *мм* рт. ст. (10—1500 *мм* рт. ст.):

$$\lg \alpha = \frac{t_2-t_1}{T}\left(7{,}30-1{,}15\lg p+\frac{T}{179\lg p}\right): \tag{64}$$

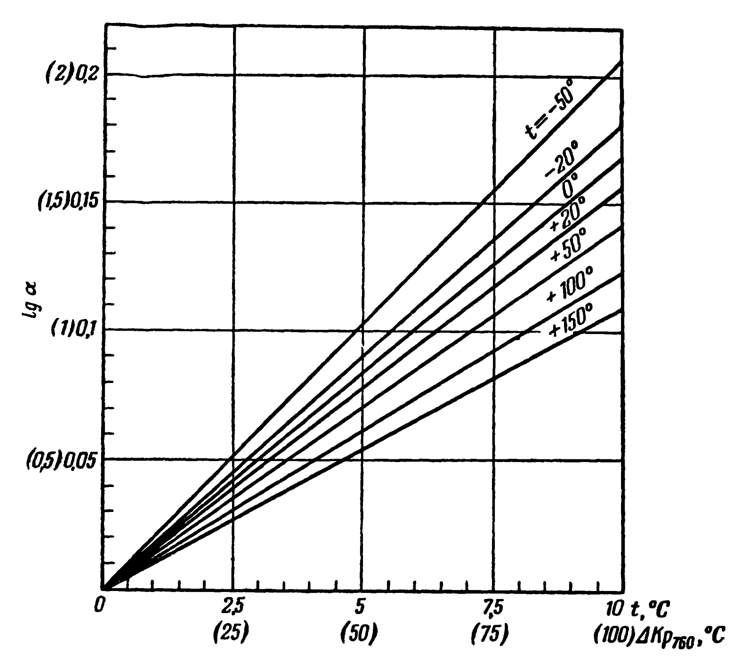



Рис. 46. Зависимость $\lg \alpha$ от разности температур кипения $\Delta Kp_{760}$ и от средней температуры колонны $t$.

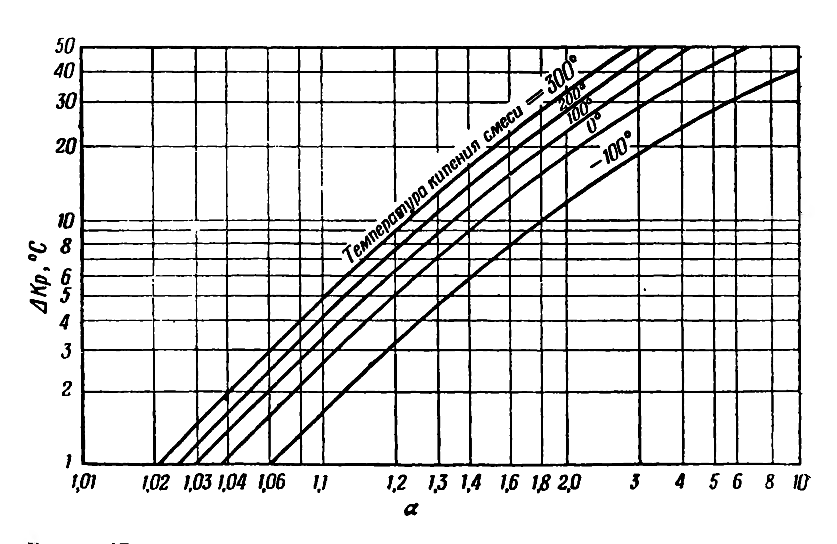



Рис. 47. Зависимость $\alpha$ от разности температур кипения $\Delta Kp$ и от температуры кипения смеси.

где $t_2—t_1$ — разность температур кипения компонентов (°C), $T$ — средняя температура кипения смеси (°K), $p$ — давление процесса ректификации (*мм* рт. ст.).

Уравнение (63) графически изображено на рис. 47 для интервала температур кипения смесей от —100 до +300°.

Разность температур кипения двух компонентов не является однозначным показателем сложности процесса разделения. Относительная же летучесть $\alpha$, называемая также коэффициентом разделения[1]), оказывает уже существенную помощь при решении различных задач по разделению.

Если $\alpha$ равно 1 ($\lg\alpha=0$), то кривые давления паров пересекаются, как, например, для смеси *м*-крезол—*п*-крезол; в области пересечения кривых невозможно разделение двух компонентов методом обычной ректификации. В таких случаях следует применять избирательные методы разделения (см. главу 6.2). Чем больше значение $\alpha$, тем круче идеальная равновесная кривая (табл. III/4, см. приложение, стр. 580) и тем легче разделение.

Большей частью (особенно это относится к гомологическим рядам) значение $\alpha$ увеличивается с понижением температуры; следовательно, разделение таких смесей легче проводить в вакууме. К такому выводу пришли также Хокинс и Брент [71] на основании многочисленных опытов по ректификации. Колонны при работе в вакууме имеют точно такую же эффективность, как и при 760 *мм* рт. ст., и лишь повышение относительной летучести в вакууме приводит к более легкому разделению[2]). Имеются такие смеси, у которых $\alpha$ остается постоянной в широком интервале давлений, как, например, в системе хлороформ — четыреххлористый углерод или *н*-гептан — метилциклогексан. Подобные смеси с постоянным $\alpha$ наиболее пригодны в качестве эталонных смесей для испытания эффективности колонок (см. главу 4.103). Встречаются и такие случаи, когда $\alpha$ с повышением температуры также возрастает, как, например, в смеси 2,4-диметилпентан — 2,2,3-триметилпентан. Такие смеси не имеет смысла разделять в вакууме; напротив, лучшее разделение достигается ректификацией под давлением. Теоретически было бы иногда целесообразно проводить ректификацию в изотермических условиях, т. е. поддерживать постоянной температуру куба, постепенно понижая давление.

Когда приходится иметь дело с многокомпонентными смесями, компоненты которых не принадлежат к одному гомологическому ряду, т. е. имеют малое химическое сродство, важно для опреде-

---

[1]) См. примечание на стр. 84.— *Прим. ред.*

[2]) В столь общей форме это утверждение не является точным, так как применение вакуума изменяет температуру процесса, т. е. физико-химические свойства разделяемой смеси, а также гидродинамику потоков жидкости и пара.— *Прим. ред.*

ления оптимального давления процесса ректификации изучить зависимость $\alpha$ от давления. На рис. 48 нанесены средние значения $\alpha$ в зависимости от давления для следующих смесей: фенол—*о*-крезол, *о*-крезол—*м*-крезол; *м*-крезол—2,4-ксиленол. Анализ этой диаграммы показывает, что для первой и третьей смеси оптимальное давление ректификации лежит при 60 *мм* рт. ст., а вторую смесь

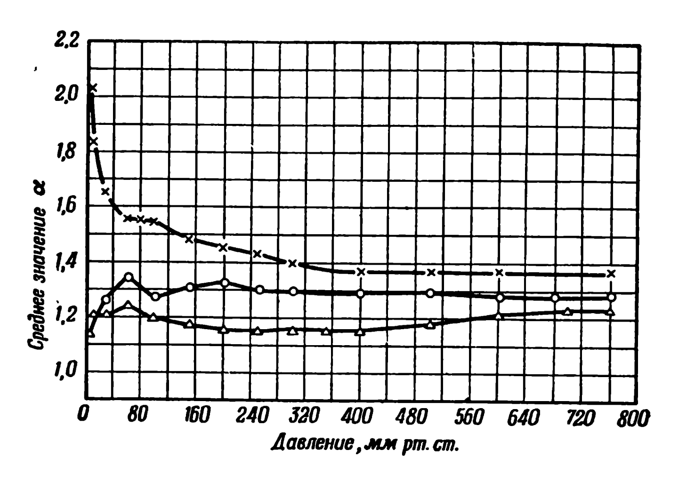



Рис. 48. Зависимость относительной летучести $\alpha$ от давления.

× *о*-крезол — *м*-крезол, ○ фенол — *о*-крезол, △ *м*-крезол, 2,4-ксиленол.

наиболее рационально разделять при максимально высоком вакууме, поскольку в данном случае среднее значение $\alpha$ довольно сильно возрастает с понижением давления. Следовательно, не всегда является правильным проводить разделение смеси при постоянном вакууме; лишь после сравнительной оценки значения $\alpha$ и других факторов ректификации можно сделать правильный выбор оптимального давления.

При наличии неидеальной смеси необходимо в уравнение (58) вносить поправку, вводя коэффициент активности $\varepsilon$:

$$\alpha = \frac{P_1 \cdot \varepsilon_1}{P_2 \cdot \varepsilon_2}. \tag{65}$$

Коэффициент активности равен активности $\frac{p}{P}$, деленной на соответствующую мольную долю компонентов в растворе:

$$\varepsilon_1 = \frac{p_1}{P_1 \cdot x_1}, \quad \varepsilon_2 = \frac{p_2}{P_2 \cdot x_2} \tag{66}$$

(обобщенный закон Рауля).

Поскольку по уравнению (34) $y^* = \frac{p_1}{P_g}$ (закон Дальтона), то при $p_1 = P_g \cdot y^*$ получаем:

$$\varepsilon_1 = \frac{P_g \cdot y_1^*}{P_1 \cdot x_1}, \quad \varepsilon_2 = \frac{P_g \cdot y_2^*}{P_2 \cdot x_2}. \tag{67}$$

Кривые зависимости $\varepsilon$ от $x_1$ являются непосредственным, наглядным и количественным показателем величины отклонения от закона Рауля (рис. 49).

Для идеальных смесей коэффициент активности равен 1. Отклонения значения $\varepsilon$ от единицы являются показателем неидеальности поведения смеси. Если давление паров обоих компонентов выше значения, соответствующего закону Рауля ($p_1 = P_1 \cdot x_1$), то $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ становятся больше 1 ($\lg\varepsilon > 0$); в таких случаях принято говорить о положительном отклонении от закона Рауля. При наличии значительных отклонений возникает азеотроп с максимальным давлением паров (минимум температуры кипения) (рис. 49). Наоборот, в случае значительного отрицательного отклонения ($\lg\varepsilon < 0$) образуется азеотропная смесь с минимальным давлением паров (максимум температуры кипения). При очень больших отклонениях от закона Рауля происходит расслоение раствора на две отдельные жидкие фазы, и, следовательно, образование так называемого гетероазеотропа, который ведет себя аналогично гомогенному азеотропу (см. главу 6.2) [72].

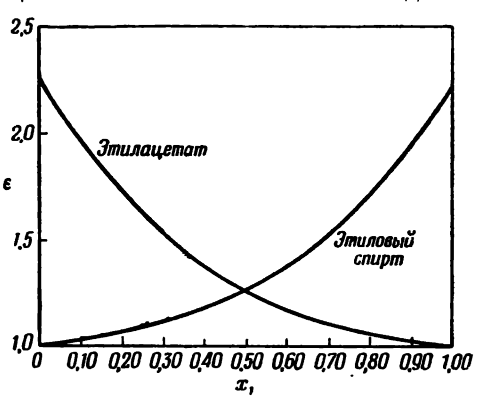



Рис. 49. Зависимость коэффициентов активности $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ от концентрации $x_1$ при $t$ = const (неидеальная смесь этилацетат — этиловый спирт).

Коэффициент активности $\varepsilon$ компонента в смеси определяют экспериментально путем изотермического измерения парциального давления (см. рис. 37). Если подставить измеренное значение $p$ в уравнение (66), то можно получить величину $\varepsilon$ в зависимости от $x$ для постоянной температуры (см. главу 4.41). Для систем, образующих азеотроп, целесообразно определять коэффициенты активности по методу Карлсона и Кольборна [73], подробно описанному Орличеком и Пёлем [65]. Для точного определения коэффициентов активности можно использовать графический метод Орличека [74], основанный на форме кривой общего давления.

Измеренные опытным путем значения давления паров и фазовые равновесия поддаются термодинамической проверке с помощью коэффициентов активности. По уравнению (66) или (67) рассчитывают коэффициенты активности на основании экспериментально найденных значений $x$ и $p$ или $x$ и $y^*$ и наносят $\lg \varepsilon$ на диаграмме как функцию $x$. Форму полученных кривых сравнивают с формой кривой, рассчитанной по уравнению Ван-Лаара [75] или по уравнению Маргулеса [76]. Если результаты измерений можно с удовлетворительным приближением выразить с помощью обоих уравнений, то опытные данные по давлению паров или равновесию считают термодинамически надежными, поскольку оба уравнения удовлетворяют основному уравнению Дюгема—Маргулеса [32][1].

### 4.63 Экспериментальное определение кривых равновесия

Равновесие пар—жидкость двойных и многокомпонентных смесей представляет собой основу для определения числа теоретических тарелок, необходимого для разделения, и других условий процесса ректификации. Опубликованные по 1933—1934 гг. данные по фазовым равновесиям суммированы Ландольтом, Бёрнштейном и Ротом [77]. Более поздние оригинальные работы обработаны Штаге, составившим приложение к монографии Киршбаума [78] «Данные по равновесиям для двух- и трехкомпонентных смесей» и обзор 162 статей по фазовым равновесиям, опубликованных в 1952—1953 гг. [23]. Кроме того, Якобс [79] составил кривые равновесия для 50 смесей[2].

Несмотря на это, в практике лабораторной ректификации постоянно встречаются смеси, фазовое равновесие которых еще не исследовано; в таких случаях возникает вопрос о выборе наиболее целесообразной аппаратуры для определения равновесных данных. Принцип исследований равновесия состоит в следующем: двойную[3] смесь известного состава испаряют и после установления фазового равновесия, т. е. состояния, при котором количество молекул, выходящих из жидкости, соответствует количеству молекул, возвращающихся из паровой фазы в жидкость, измеряют концентрации кубовой жидкости и сконденсированного пара (и температуру.— *Ред.*) при определенном давлении. При

---

[1]) О методах термодинамической проверки равновесных данных подробнее см. Коган В. Б., Фридман В. М., Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах, Госхимиздат, Ленинград, 1957; Додж Б. Ф., Химическая термодинамика, ИЛ, Москва, 1950.— *Прим. ред.*

[2]) Обширная сводка данных по равновесию пар — жидкость приведена также в книге Когана В. Б., Фридмана В. М., Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах, Госхимиздат, Ленинград, 1957.— *Прим. ред.*

[3]) Или многокомпонентную. — *Прим. ред.*

измерениях в изотермических условиях можно температуру поддерживать постоянной и определять устанавливающееся давление. Особенно важно точно знать ход равновесной кривой в области высоких концентраций каждого из компонентов; с этой целью делают большое число замеров в интервалах концентраций $x_B$ между 0 и 10 мол.% и между 90 и 100 мол.%. Как правило, определяют равновесную концентрацию $y^*$ для следующих концентраций $x_B$ жидкости в испарителе:

| | |
|---|---|
| 1 мол. % | 90 мол. % |
| 3 » » | 95 » » |
| 5 » » | 97 » » |
| 10 » » | 99 » » |

и между этими значениями, начиная с 10 мол.%, через каждые 5 мол.%; при идеальном ходе кривой вполне можно обойтись без промежуточных точек в средней области.

Простейшим образом определение фазового равновесия может быть осуществлено в аппарате (рис. 50), собранном из стандартных деталей по нормалям «дестинорм». В испаритель *1* загружают 250—400 *мл* смеси и нагревают ее до кипения. Пары конденсируются в холодильнике *2*, и конденсат стекает при закрытом кране *3* через мерник *4* снова в испаритель *1*. По термометру наблюдают за изменением температуры. После установления равновесия производят отбор пробы в количестве 0,1—0,2 *мл* из головной части через кран *3*. Одновременно отбирают пробу жидкости из испарителя. Измерения необходимо повторять несколько раз до получения при отборе пробы одинаковой концентрации три раза подряд. Для измерения при атмосферном давлении очень удобен прибор *5* для взятия пробы, работающий по принципу шприца. При определениях в вакууме применяют прибор для отбора проб (см. рис. 103), пригодный также и при работе под атмосферным давлением, который позволяет избежать соприкосновения пробы со смазкой крана. Концентрацию определяют измерением показателя преломления, руководствуясь калибровочной кривой $n_D^{20}$—вес.%, которую получают заранее с помощью чистых компонентов смеси; для определения концентрации можно пользоваться и другими свойствами смеси, например плотностью или температурой замерзания. Серийные измерения обычно начинают с наименьшей концентрации $x_B$. После окончания измерения добавляют нижекипящий компонент в таком количестве, чтобы примерно получилось следующее значение концентрации; точно получать намеченную концентрацию нет необходимости — достаточно, чтобы она лежала вблизи желаемой точки измерения.

В описанном приборе вследствие наличия противотока конденсата и поднимающихся паров на участке между холодильником и местом спуска к мернику может наблюдаться эффект ректифи-

кации; правда, он не оказывает существенного влияния на результаты измерений, если весь прибор до холодильника тщательно изолирован для максимального предотвращения частичной конденсации на стенках аппарата.

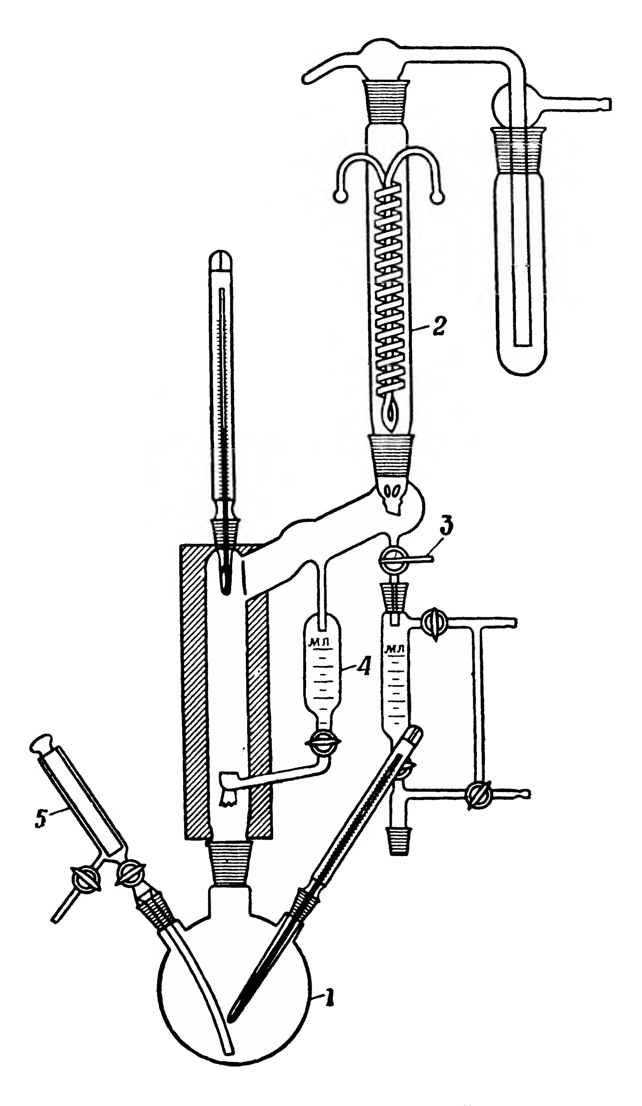



Рис. 50. Прибор для исследования фазового равновесия, собранный из стандартных деталей по нормалям «дестинорм».

Преимуществом этого аппарата является сравнительно быстрое установление равновесия; недостатком является то обстоятельство, что результаты измерения не совсем безупречны с термодинамической точки зрения. Если хотят получить точные данные, необходимо стараться устранить следующие источники ошибок в приборах для определения равновесия:

1) перегрев кипящей жидкости;
2) градиент концентрации кипящей жидкости в испарителе;
3) частичную конденсацию выше испарителя;
4) унос капель жидкости парами;
5) полное испарение брызг жидкости;
6) нарушение стационарного состояния вследствие отбора относительно большой пробы.

Делались попытки путем введения соответствующих устройств по возможности исключить эти источники ошибок и создать вполне определенные рабочие условия. Идеальным случаем было бы определение концентрации жидкости в испарителе и конденсата пара без отбора пробы. Последнее время для этой цели стали применять проточный рефрактометр (см. главу 8.52). Кроме того, вполне допустимо в ряде случаев измерять диэлектрическую постоянную с помощью проточной ячейки (см. главу 8.53). Всегда целесообразно начинать работу с максимальной загрузкой испарителя, чтобы взятые или отводимые для измерения пробы не нарушали установления равновесия.

Наиболее распространенным до сих пор был прибор Отмера [80, 81], изображенный на рис. 51. Принцип действия этого аппарата ясен из рисунка. Пробу жидкости из куба отбирают в точке *А*, пробу дистиллата — в точке *Б*. Этот аппарат, в котором на установление равновесия требуется примерно 1 час, дает хорошо воспроизводимые результаты. При работе с ним имеется, правда, опасность уноса капель жидкости; вследствие перегрева измерение температуры кипения не является точным. Гиллеспи [82] пытался избежать этой ошибки, создавая с помощью насоса Коттреля и разделительной камеры циркуляцию смеси паров и жидкости и направляя от разделительной камеры пары к холодильнику, а жидкость — к кубу. В этом случае конденсат пара стекает из ловушки для конденсата обратно в куб (рис. 52).

В приборе Отмера имеется и другая опасность, а именно: образующиеся пары могут находиться в равновесии не со всей массой жидкости в испарителе, вследствие чего возникнет градиент концентрации в кубе. Поэтому Джонс, Шенборн и Кольборн [83] исходили из предпосылки, что пар равновесного состава должен проходить через жидкость испарителя, не вызывая какого-либо изменения состава жидкости и при этом не изменяясь (рис. 53).

Пары, поднимающиеся из испарителя, конденсируются, и дистиллат собирается в U-образной трубке, откуда направляется

в трубчатый испаритель. Циркулирующие пары конденсируют с отбором проб для анализа в точке *Б*; перед поступлением дистиллата в куб его снова полностью испаряют, благодаря чему достигается хорошее перемешивание и устраняется разность концентраций в кубовой жидкости. Кубовую жидкость отбирают для

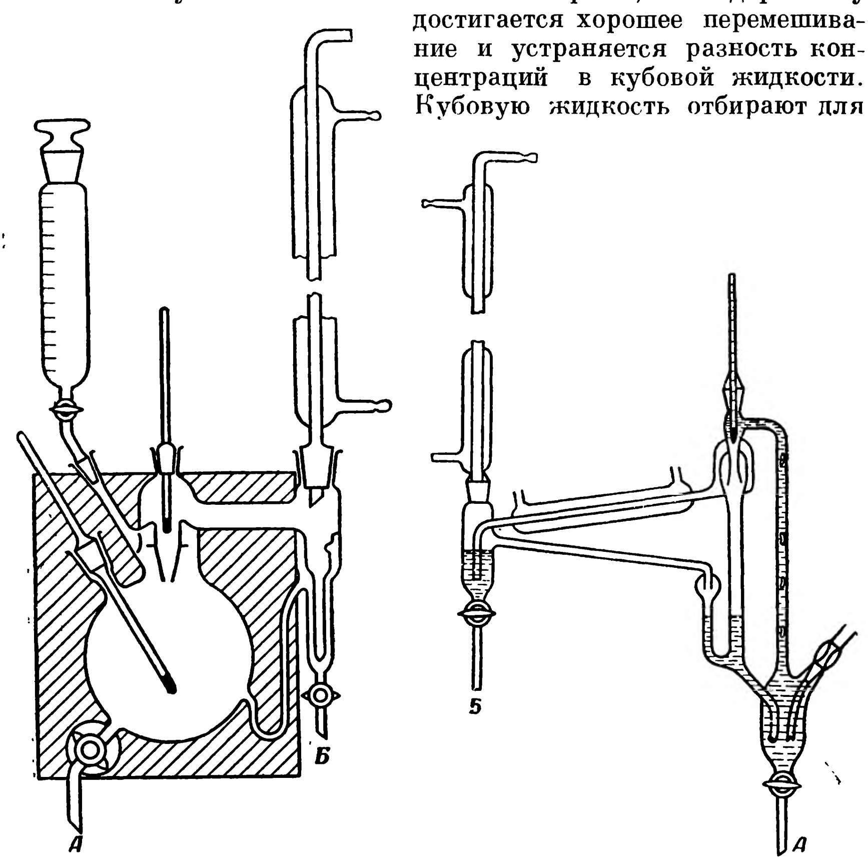



Рис. 51. Прибор Отмера для исследования фазового равновесия (усовершенствованная модель).

*А* — место отбора пробы жидкости с концентрацией $x_B$;

*Б* — место отбора пробы конденсата паровой фазы с концентрацией $y^*$.

Рис. 52. Прибор Гиллеспи для исследования равновесия пар — жидкость.

*А* — место отбора пробы жидкости с концентрацией $x_B$; *Б* — место отбора пробы конденсата паровой фазы с концентрацией $y^*$.

пробы в точке *А*. По-видимому, этот метод целесообразно применять для смесей с весьма различными температурами кипения.

Кольборн, Шенборн и Шиллинг [84] разработали прибор для определения равновесия в ограниченно растворимых системах. Он также работает по проточному методу. Для определения равновесия смесей с близкими температурами кипения Ю Чин-чу с сотрудниками [85] предложил видоизмененный аппарат От-

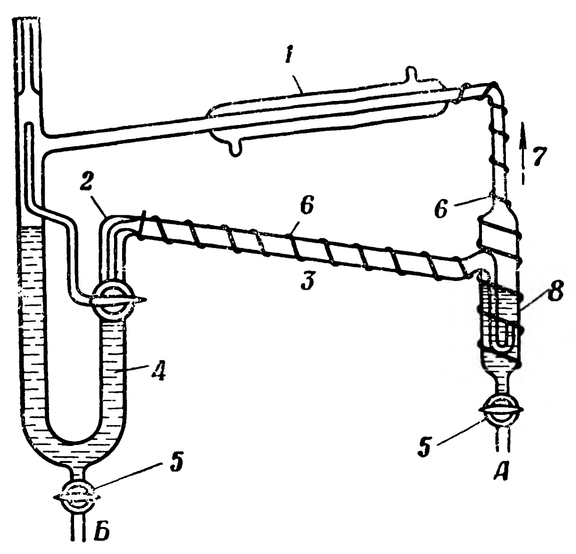



Рис. 53. Прибор Джонса, Шенборна и Кольборна для исследования равновесия с быстродействующим трубчатым испарителем.

1 — конденсатор; 2 — перелив; 3 — быстродействующий трубчатый испаритель; 4 — U-образная трубка с конденсатом; 5 — краны для отбора пробы; 6 — нагревательная спираль; 7 — поднимающиеся пары; 8 — куб.

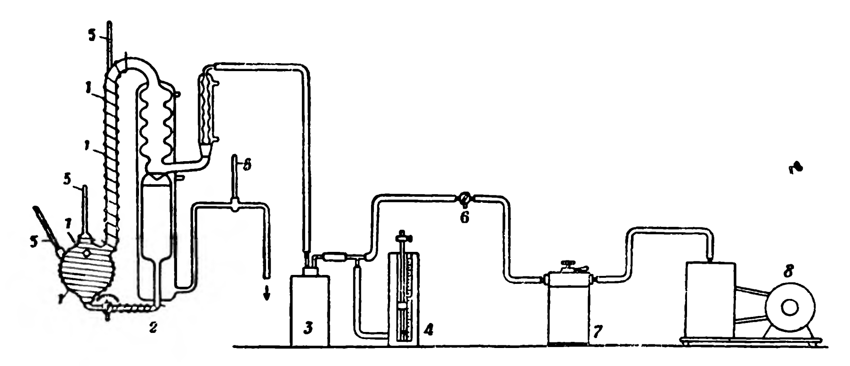



Рис. 54. Прибор Отмера, Тен-Эйка и Толина для исследования равновесия пар — жидкость.

1 — термопара; 2 — прибор; 3 — охлаждаемая ловушка; 4 — манометр; 5 — термометр; 6 — воздушный кран; 7 — регулятор давления; 8 — вакуум-насос.

мера. Отмер, Тен-Эйк и Толин [86] разработали удобный аппарат (рис. 54) для определения равновесия пар—жидкость многокомпонентных смесей. Обобщающие обзоры сделали Шефер и Штаге

[87], а также Штаге и Баумгартен [88], включившие ряд новых опубликованных экспериментальных данных по равновесию. Для изучения фазового равновесия при давлениях выше 760 *мм* рт. ст. Отмер и Морли [89] разработали весьма удобный металлический аппарат. Метод насыщения инертного газа парами при исследовании равновесия описан Юнгхансом и Вебером [90]. Этот способ был применен при изучении двойной смеси этилбен-

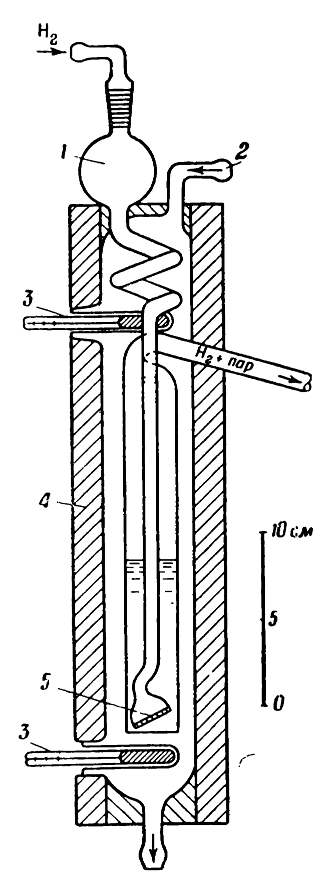



Рис. 55. Прибор Юнгханса — Вебера для изучения фазового равновесия, основанный на методе насыщения инертного газа парами исследуемой смеси.

*1* — шарик; *2* —жидкость для термостатирования; *3* — термометр с делениями в 1/10°C; *4* — изоляция из стеклянной ваты; *5* — пористая пластина G2.

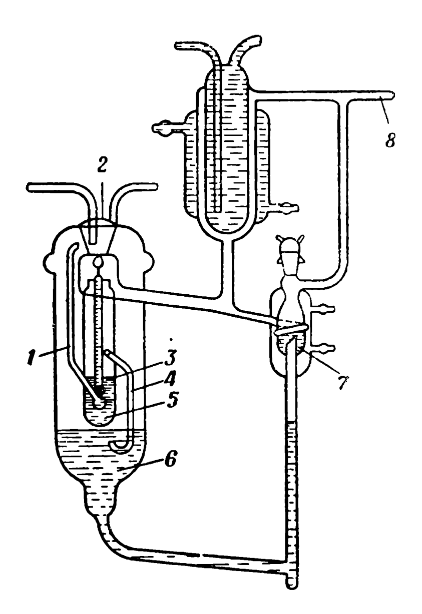



Рис. 56. Прибор Скетчарда—Зига для определения равновесных данных.

*1* — вход паров; *2* — обогреваемая пробка; *3* — камера установления равновесия; *4* — устройство для выравнивания давлений; *5* — равновесная жидкость; *6* — парогенератор; *7* — сконденсированные равновесные пары; *8* — к буферному сосуду.

зол — стирол. Полимеризацию предотвращали добавкой ингибитора. Большое преимущество метода насыщения инертного газа заключается в том, что процесс протекает при постоянном давлении.

При этом изменяющиеся парциальные давления паров $p_1$ и $p_2$ дополняются до заданного внешнего давления парциальным давлением $p_3$ инертного газа (водорода)[1], кроме того, процесс осуществляют в изотермических условиях в термостате (рис. 55).

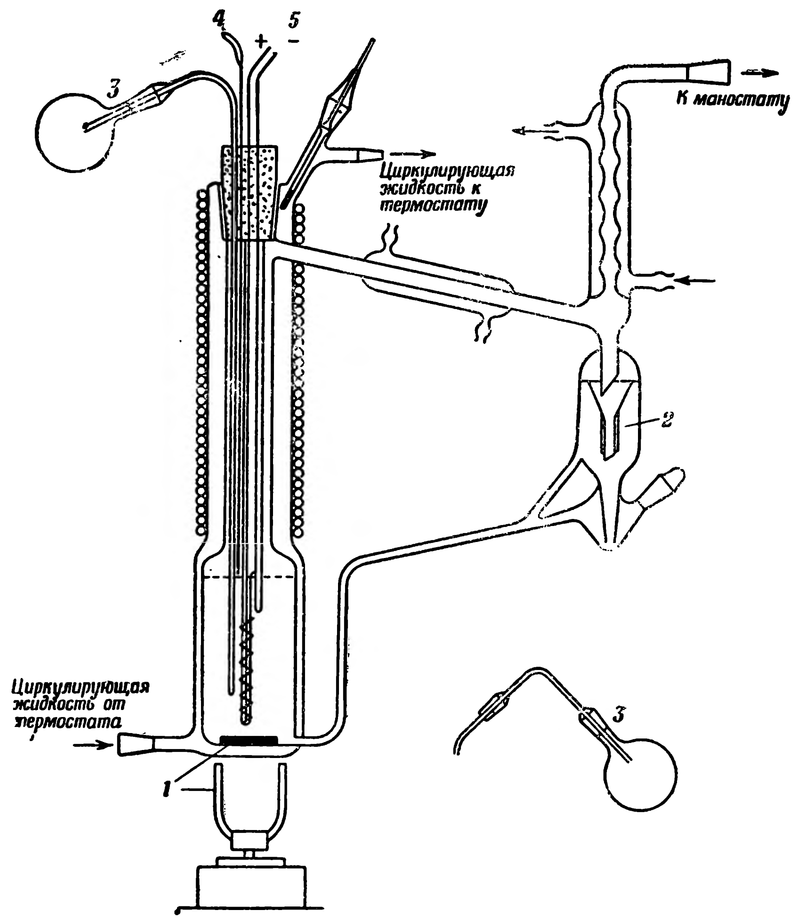



Рис. 57. Прибор Кортюма и сотрудников для исследования равновесия.

1 — электромагнитная мешалка; 2 — качающаяся воронка с железным кольцом в положении отбора дистиллата; 3 — устройство для отбора проб кубовой жидкости и дистиллата; 4 — термопара; 5 — дополнительный обогрев.

Несмотря на тщательность измерений, приходится констатировать, что экспериментальные данные отдельных авторов всегда имеют больший или меньший разброс. В связи с этим в послед-

---

[1]) Чаще для этой цели используют азот.— *Прим. ред.*

нее время проводят значительное число сравнительных измерений для выявления источников ошибок и получения точных и воспроизводимых данных.

Сравнительно большой объем дистиллата в приборе Отмера был уменьшен Зигом [91]; для своих очень точных измерений последний применил видоизмененный прибор Скетчарда [92] (рис. 56). Напротив, Кортюм, Мёглинг и Вёрнер [93], используя прибор Отмера с дополнительным обогревом, получили результаты, хорошо согласующиеся с данными, полученными на приборе Райндерса [94] при исследовании равновесия как в смеси вода—диоксан с близкими температурами кипения, так и в смеси бензол—анилин, температуры кипения которых сильно отличаются одна от другой.

На основании приведенных исследований можно сделать вывод о том, что необходимо учитывать следующие моменты.

1. Недостаточно только изолировать трубки для отвода паров; необходимо снабжать их дополнительным электрообогревом (спираль) или же обогревом с помощью термостата.

2. Отбор проб через краны может исказить результаты вследствие загрязнения смазкой для шлифов. Более рационален отбор проб с помощью капилляров.

3. Объем конденсата следует по возможности сокращать до 1 *мл*. Объем циркулирующей жидкости должен быть очень мал по сравнению с объемом куба.

4. Для достижения хорошего перемешивания содержимого куба необходимо конденсат, нагретый до температуры кипения, вводить в самой нижней части куба.

Эти условия в основном осуществлены в аппарате Кортюма и сотрудников для определения равновесия [95] (рис. 57). Экспериментально полученные данные по равновесию пар—жидкость могут быть подвергнуты термодинамической проверке [60] по способу Кортюма и сотрудников [32], Карлсона и Кольборна [73], Редлиха и Кистера [96] и других исследователей [97].

## 4.7 ЧИСЛО ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК (СТУПЕНЕЙ РАЗДЕЛЕНИЯ)

Как уже было отмечено в историческом обзоре (см. главу 2), с развитием самых различных конструкций колонок возникла необходимость сравнительного измерения разделяющей способности отдельных типов колонок. Под разделяющей способностью понимают полученное в единицу времени из смеси определенного состава количество дистиллата определенной концентрации при заданных условиях ректификации[1]). Вначале поступали следую-

[1]) В советской литературе под разделяющей способностью колонны понимают эффективность последней, выраженную в числах теоретических тарелок или единиц переноса. В таком смысле этот термин, не связанный

щим образом: загружали в куб смесь, состоящую из 50 вес.% бензола и 50 вес.% толуола, и результаты, полученные при одинаковых условиях ректификации, наносили на диаграмму в виде температуры ректификации в зависимости от количества отогнанного дистиллата. При этом сравнивали ход кривой разгонки и делали качественный вывод, например о том, что разделяющая способность зависит от нагрузки и высоты колонны. Более точные результаты получают при определении какой-либо физической характеристики дистиллата, например показателя преломления, и нанесении его дополнительно в зависимости от отогнанного количества. Одна лишь температура кипения не является однозначным критерием степени чистоты вещества. Эти методы вполне пригодны для сравнения различных колонн, но они не дают возможности заранее рассчитывать эффективность колонны и условия ректификации, необходимые для осуществления определенного процесса разделения. Поэтому было предложено для характеристик разделяющей способности в качестве критерия использовать следующие показатели:

1) выход дистиллата определенной степени чистоты [98];

2) количество промежуточной фракции, ограниченной двумя концентрациями дистиллата;

3) наклон кривой разгонки в переходной области [99];

4) число конечных ступеней[1]) [100].

Два последних критерия рекомендуется использовать для сравнения разделяющей способности колонн при периодической ректификации двойных смесей. Был введен термин «полюсное расстояние» [99], обусловленное наклоном кривой разгонки в точке, в которой дистиллат содержит точно 50 мол.% нижекипящего компонента (рис. 58; см. также главу 4.754).

Но лишь с введением понятия теоретической тарелки или теоретической ступени разделения появилась единица измерения, которая количественно выражает степень трудности разделения.

Теоретической тарелкой называют высоту отрезка колонны, соответствующую идеальной тарелке, на которой между паром, поступающим из нижерасположенного отрезка колонны (теоретической тарелки), и жидкостью, стекающей с вышерасположен-

---

с количеством получаемого в единицу времени дистиллата, и употребляется в настоящем переводе. Приведенное автором определение соответствует производительности (пропускной способности) колонны. Следует отметить, что в оригинале автор обозначает термином «Trennleistung» два различных понятия—разделяющую способность и производительность колонок; это нельзя признать удачным, так как возможны недоразумения.— *Прим. ред.*

[1]) По определению автора число конечных ступеней при периодической ректификации зависит от концентрационных пределов промежуточной фракции дистиллата, относительной летучести разделяемых компонентов и флегмового числа.— *Прим. ред.*

ного отрезка колонны (теоретической тарелки), наступает термодинамическое равновесие (см. рис. 22).

Эта теория будет объяснена более подробно на примере развития тарельчатой колонны. Самый простой перегонный аппарат состоит из куба для испарения жидкости и приставки для конденсации пара и отбора дистиллата. Согласно приведенному выше определению, здесь имеется теоретическая тарелка, так как поднимающиеся из куба пары находятся в термодинамическом равновесии с вытекающим из конденсатора дистиллатом (рис. 59, *А*)[1]). Для достижения более высокой разделяющей способности Адам (см. главу 2), например, располагал последовательно несколько кубов и каждый последующий куб нагревал паром, выходящим из предыдущего куба. В результате охлаждения воздухом в соединительных трубках образовывалось некоторое количество флегмы (рис. 59, *Б*).

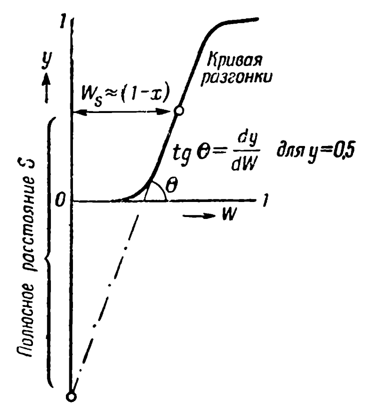



**Рис. 58.** Определение полюсного расстояния при периодической ректификации (по Боумэну и Чичелли).

Последовательно расположенные кубы можно поместить друг над другом, и тогда получится обычная тарельчатая колонна (рис. 59, *В*).

Для пояснения рядом со схемой тарельчатой колонны (рис. 60) приведена кривая равновесия, графически изображающая процессы, протекающие в колонне. При этом исходили из предположения, что здесь, как и при экспериментальном исследовании кривой равновесия, работа ведется с бесконечным флегмовым числом, т. е. без отбора дистиллата. Пусть в куб загружена смесь $x_1$ с содержанием 10 мол.% компонента 1 (нижекипящий компонент). Пары $y_1^*$, образующиеся из кубовой жидкости, после установления равновесия имеют концентрацию 25 мол.%. При конденсации этих паров образуется жидкость на второй тарелке с составом $x_2$, поскольку куб следует рассматривать как первую тарелку. Пары, поднимающиеся из куба, в результате теплообмена испаряют из жидкости на второй тарелке более летучие фракции; образующиеся пары $y_2^*$ имеют уже концентрацию 50,4 мол.%. Эти пары конденсируются на третьей тарелке, поэтому жидкость на третьей тарелке вновь имеет тот же состав $x_3=50,4$ мол.%. Концентрация паров, поднимающихся с третьей тарелки, составляет уже $y_3^*=76$ мол.% и т. д. Если пары $y_4^*$, выходящие с четвертой тарелки, направить

[1]) В действительности в подобных аппаратах полное термодинамическое равновесие пар — жидкость по указанным выше причинам не наступает.— *Прим. ред.*

для конденсации в холодильник, то получают конденсат $x_5$ концентрацией 91 мол.%.

Для обогащения кубовой жидкости от концентрации 10 мол.% до концентрации дистиллата 91 мол.% требуется, следовательно, всего четыре теоретические тарелки (ступени разделения). Итак, для рассмотренного случая необходима колонна с тремя идеально

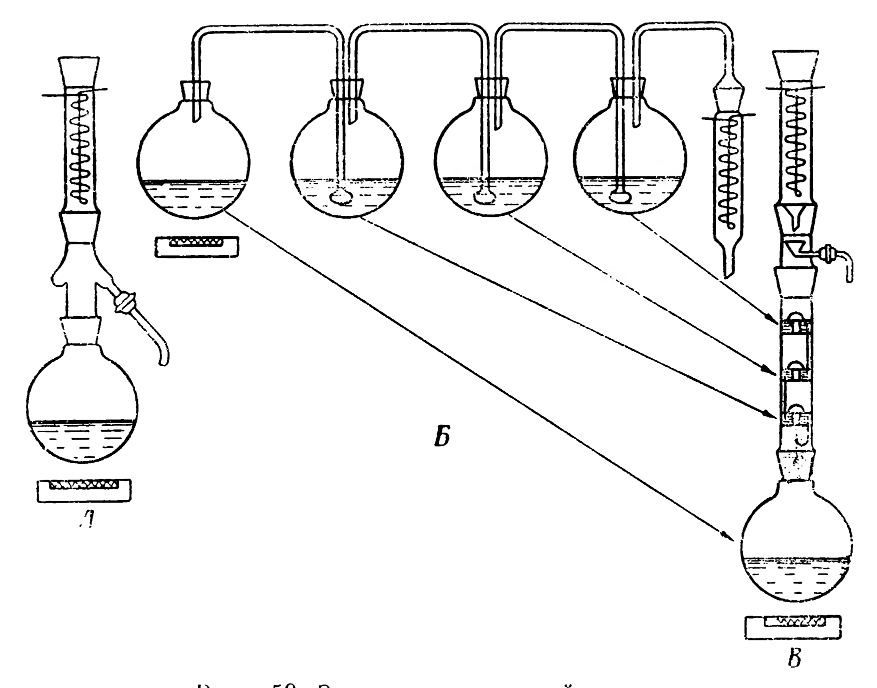



Рис. 59. Эволюция тарельчатой колонки.

А — простой перегонный прибор с одной ступенью разделения; Б — метод Адама с четырьмя кубами; В — тарельчатая колонка с тремя реальными тарелками.

работающими теоретическими тарелками и куб, соответствующий одной теоретической тарелке. В дальнейшем вместо выражения «теоретическая тарелка» будет применяться «теоретическая ступень разделения», поскольку это понятие наиболее полно характеризует процесс ступенчатого определения обогащения как в тарельчатой, так и в насадочной колоннах[1]).

На практике тарелки никогда не имеют коэффициента полезного действия 100%, как у идеальной тарелки, а всего лишь 50—

[1]) Принимая во внимание прочно установившуюся в советской литературе терминологию, мы все же сочли целесообразным во избежание излишней путаницы оставить в дальнейшем изложении термин «теоретическая тарелка».— *Прим. ред.*

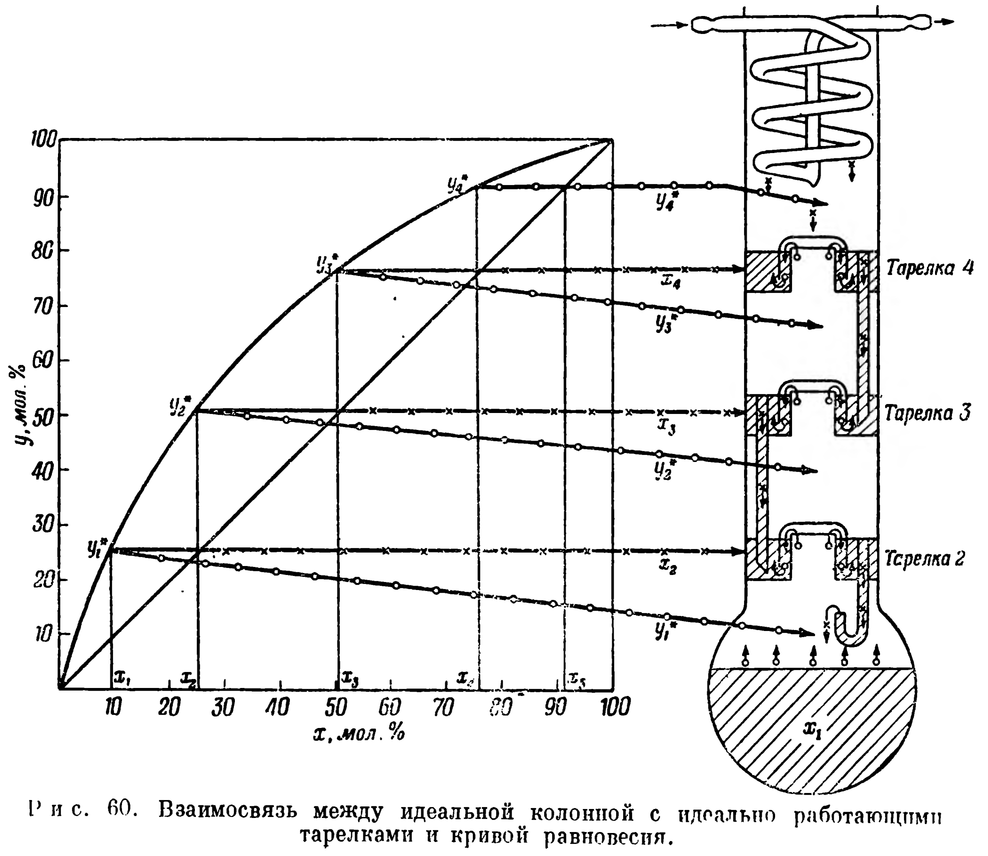



Рис. 60. **Взаимосвязь между идеальной колонной с идеально работающими тарелками и кривой равновесия.**

90%[1]); кроме того, колонны работают не с бесконечным флегмовым числом, а с конечным, так как целью всякой ректификации является получение дистиллата.

Под флегмовым числом понимают отношение количества жидкости $R$, возвращаемой после конденсации в верхнюю часть колонны, к количеству жидкости $E$, отбираемой в виде дистиллата:

$$\text{Флегмовое число } v = \frac{R}{E}. \quad (68)$$

Если дистиллат не отбирают, то флегмовое число становится бесконечно большим:

$$v = \lim_{E \to 0} \frac{R}{E} = \infty. \quad (69)$$

Количество паров $D$, выходящих из колонны, складывается, следовательно, из

$$D = R + E. \quad (70)$$

Это справедливо для всех компонентов, что выражается уравнением:

$$D \cdot y = R \cdot x_B + E \cdot x_E. \quad (71)$$

Если (70) подставить в уравнение (71), то получим:

$$y = \frac{R \cdot x_B}{R + E} + \frac{E \cdot x_E}{R + E}. \quad (72)$$

Разделив правую часть уравнения на $E$, получим:

$$y = \frac{\frac{R}{E} \cdot x_B}{\frac{R}{E} + \frac{E}{E}} + \frac{\frac{E}{E} \cdot x_E}{\frac{R}{E} + \frac{E}{E}}. \quad (73)$$

Подставив вместо $\frac{R}{E}$ условное обозначение для флегмового числа $v$, будем иметь:

$$y = \frac{v \cdot x_B}{v + 1} + \frac{x_E}{v + 1} \quad (74)$$

— уравнение рабочей линии укрепляющей части колонны

Это уравнение выражает линейную зависимость концентрации паров от концентрации жидкости для любого поперечного сечения колонны (при условии, что колонна работает адиабатически)

[1]) Утверждение автора в общем случае неточно, так как, например, на ситчатых тарелках при работе с хорошо пенящимися жидкостями удается в определенной области нагрузок получать коэффициенты обогащения выше 100%.— *Прим. ред.*

и представляет собой рабочую линию *a*—*c* (рис. 61). Если мольные теплоты испарения компонентов сильно различаются, то необходимо это учесть при расчете по методу Мак-Кэба и Тиле (см. главу 4.71). Согласно расчетному методу Киршбаума [102], рабочая линия в этом случае представляет собой изогнутую кривую.

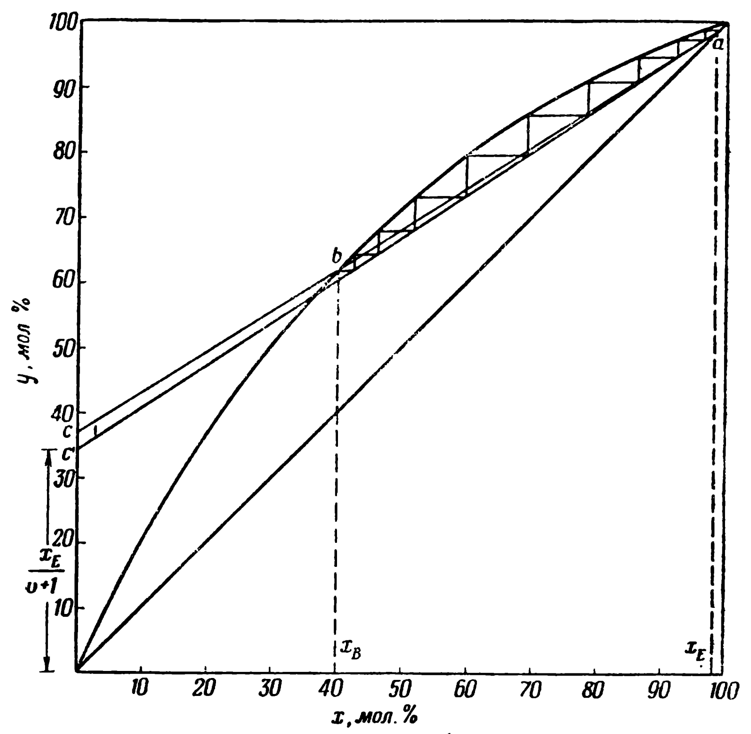



Рис. 61. Кривая равновесия смеси бензол—толуол при 760 *мм* рт. ст.; нанесение рабочих линий и построение ступеней разделения (теоретических тарелок).

В системе координат с $y$ в качестве ординаты и с $x$ в качестве абсциссы рабочая линия пересекает ординату в точке

$$y = \frac{x_E}{v+1}. \tag{75}$$

Для флегмового числа $v = \infty$ эта величина становится равной 0, так как

$$\lim_{v \to \infty} y = 0. \tag{76}$$

Это означает, что при бесконечном флегмовом числе рабочая линия проходит через начало координат и совпадает таким образом

с диагональю. Рабочая линия имеет наклон по отношению к оси абсцисс, равный

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{v}{v+1} . \qquad (77)$$

Сделав упрощающее предположение о том, что мольные теплоты испарения компонентов, а следовательно, и смесей равны, можно графическим методом Мак-Кэба и Тиле [63] рассчитать число теоретических тарелок, необходимое для разделения при определенном флегмовом числе, которое должно быть больше минимального флегмового числа. Подобные расчеты можно проводить как для периодического, так и для непрерывного режимов работы.

Необходимо учесть, что все вышеизложенные рассуждения относятся к тарельчатым колоннам. В них массообмен происходит, следовательно, при прохождении паров через слой жидкости на тарелке; при этом пары и жидкость имеют тенденцию к установлению между ними термодинамического равновесия. От тарелки к тарелке повторяется процесс изменения температуры и концентрации паров и жидкости, т. е. происходит действительно ступенчатое обогащение. Совершенно иначе обстоит дело в насадочной колонне. Здесь при прохождении паров над пленкой жидкости на насадке между паром и жидкостью имеет место непрерывный обмен. Однако пары нигде не остаются настолько долго, чтобы они могли успеть прийти в термодинамическое равновесие с пленкой жидкости. Здесь происходит непрерывное обогащение в результате многих элементарных ступеней разделения. Поэтому для насадочной колонны ввели понятие «высота единицы переноса» (height of transfer unit — H.T.U.), которое более подробно будет рассмотрено в главе 4.8.

Однако в лабораторной практике, несмотря на все вышеизложенное, значительно более простые методы определения числа теоретических тарелок для тарельчатых колонн можно использовать также для насадочных колонн, если ясно представлять все взаимосвязи и отдавать себе отчет в том, что эти расчеты представляют собой лишь надежные приближения без строгого теоретического обоснования [101]. Об этом можно получить определенное представление, если проанализировать работу тарельчатой и насадочной колонн одинаковых размеров и в обеих колоннах провести разделение при равных условиях. Если обе колонны обладают одинаковым эффектом разделения, мы можем сказать, что обе колонны эквивалентны определенному числу теоретических тарелок.

## 4.71 Определение числа теоретических тарелок по методу Мак-Кэба и Тиле для периодической ректификации

В качестве конкретного примера рассмотрим смесь бензол — толуол. Пусть поставлена следующая задача: смесь, содержащую 40 мол.% бензола, обогатить методом периодической ректификации до 98 мол.%.

Наносят на диаграмму $y$—$x$ кривую равновесия (рис. 61) и проводят параллельно ординате линию через точку $x_B$=40 мол.%, пересекающую кривую равновесия в точке $b$. Линия, параллельная ординате и проходящая через точку $x_E$=98 мол.%, пересекает диагональ в точке $a$. Соединив точки $a$ и $b$, получают рабочую линию, пересекающую при продолжении ее за точку $b$ ось ординат в точке $c$ ($y$=37). Отсюда по уравнению (75):

$$37=\frac{98}{v+1}, \tag{78}$$

$$v=\frac{98}{37}-1=1{,}65. \tag{79}$$

Это значение 1,65 представляет собой минимальное флегмовое число, при котором для разделения требуется бесконечно большое число теоретических тарелок. Поскольку в данном случае точки $x_E$, $x_B$ и $y^*$ лежат на рабочей линии, то минимальное флегмовое число может быть выражено [78] уравнением:

$$v_{\text{мин.}}=\frac{x_E-y^*}{y^*-x_B}, \tag{80}$$

причем $y^*$ относится к точке пересечения $b$ рабочей линии $a$—$c$ с кривой равновесия:

$$v_{\text{мин.}}=\frac{98-62}{62-40}\approx 1{,}65. \tag{81}$$

Если выбранное флегмовое число меньше $v$ =1,65, то обогащение до 98 мол.% вообще невозможно. При увеличении флегмового числа выше минимального значения получают конечные числа теоретических тарелок, причем эти числа будут тем меньше, чем выше принятое флегмовое число. В нашем случае возьмем флегмовое число $v$=1,85, получив при этом в качестве отрезка ординаты для рабочей линии следующее значение:

$$y=\frac{98}{1{,}85+1}=34{,}4. \tag{82}$$

Эту точку $c'$ (рис. 61) соединяют с точкой $a$, получая таким образом рабочую линию, соответствующую выбранным условиям ректификации. Исходя из точки $b$, строят ступени разделения (теоретические тарелки) между кривой равновесия и рабочей линией; при этом получается 10 теоретических тарелок.

*Таблица 11*

**Число теоретических тарелок, необходимое для разделения смеси бензол—толуол периодической ректификацией**

$x_B = 40$ мол.%, $x_E = 98$ мол.%, $v_{мин.} = 1{,}65$

| $v$ (рабочее) [1] | Отрезок ординаты $y = \frac{x_E}{v+1}$ | Число теоретических тарелок $n_{th.}$ |
|---|---|---|
| 1,85 | 34,4 | 10,0 |
| 3,00 | 24,5 | 7,0 |
| 5,00 | 16,4 | 6,0 |
| 10,00 | 8,9 | 5,5 |
| 20,00 | 4,7 | 5,0 |
| 50,00 | 1,9 | 5,0 |
| ∞ | 0,0 | 4,5 |

[1]) Избранное для процесса флегмовое число принято называть «рабочим флегмовым числом».—*Прим. ред.*

Следует выяснить, насколько уменьшается число теоретических тарелок с увеличением флегмового числа. В табл. 11 приведены найденные значения, а на рис. 62 показана кривая равновесия с соответствующими рабочими линиями.

Совершенно ясно, что в данном случае не имеет никакого смысла увеличивать флегмовое число выше $v=5$; выигрыш в теоретических тарелках здесь настолько незначителен, что дальнейшее повышение флегмового числа уже становится невыгодным.

Следует учитывать, что при периодической ректификации концентрация кубовой жидкости по нижекипящему компоненту соответственно уменьшается вследствие отбора дистиллата в голов-

*Таблица 12*

| | $x_B$ | $x_E$ | $v_{мин.}^{а)}$ | $v_{раб.}^{а)}$ | $n_{th.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Расчет для начальных условий ректификации | 40 | 98 | 1,65 | 1,85 | 10 |
| Сравнительный расчет | 10 | 98 | 7,10 | 8,80 | 10 |

а) $v_{мин.}$—минимальное флегмовое число, $v_{раб.}$—рабочее флегмовое число.

ной части. Значение $x_B$ смещается по направлению к нулевой точке. Предположим, что проведена отгонка до концентрации в кубе $x_B$=10 мол.%, и еще раз, как вначале, произведен расчет; в этом случае получим данные, указанные в табл. 12.

Здесь число теоретических тарелок намеренно выбрано постоянным; это было сделано для того, чтобы проверить, до каких

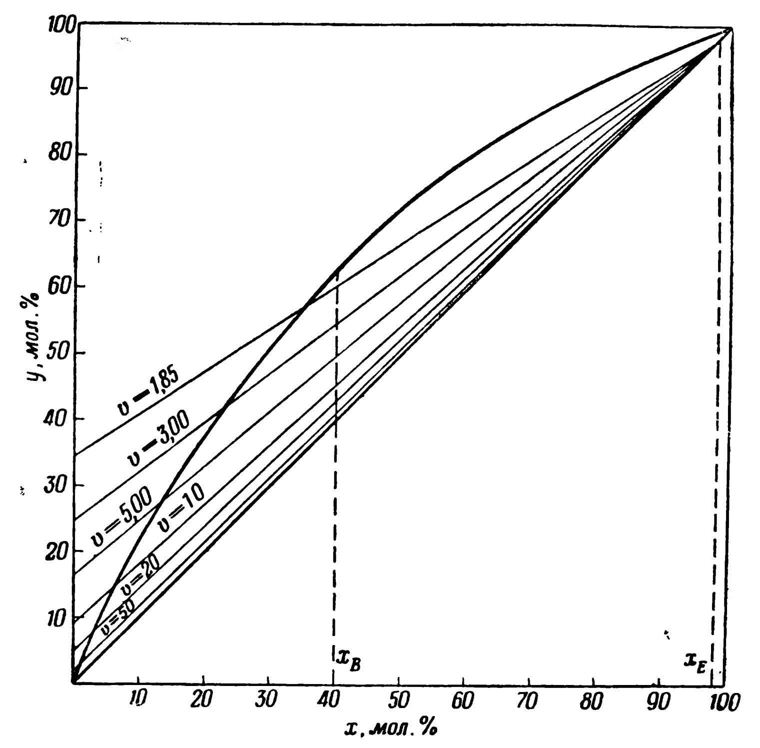



Рис. 62. Рабочие линии для различных флегмовых чисел при $x_E$=98 мол. %.

пределов необходимо увеличивать флегмовое число, чтобы получить ту же четкость разделения. Если поддерживать флегмовое число $v$=1,85, то концентрация дистиллата $x_E$ соответственно уменьшилась бы с понижением концентрации жидкости в кубе.

Следовательно, при периодической ректификации недостаточно установить начальные условия ректификации; необходимо также решить, до какой концентрации следует отгонять кубовую жидкость или какое максимальное флегмовое число нужно применять без чрезмерного удлинения времени разгонки. Если принять в качестве предельного флегмового числа $v$=25 и $x_B$=80 мол.%, оставив постоянными $x_E$=98 и число теоретических тарелок $n_{th.}$=10,

*Таблица 13*

**Флегмовое число для смеси бензол—толуол при $x_B$ от 80 до 5 мол.%, $n_{th.}=10$ и $x_E=98$ мол.%**

| $x_B$ | $v_{мин.}$—минимальное флегмовое число | $v_{раб.}$—рабочее флегмовое число |
|---|---|---|
| 80 | 0,58 | 0,65 |
| 60 | 0,94 | 1,09 |
| 40 | 1,65 | 1,85 |
| 20 | 3,46 | 3,90 |
| 10 | 7,10 | 8,80 |
| 5 | 13,00 | 25,00 |

то для уменьшения концентрации в кубе с 80 до 5 мол.% будут необходимы флегмовые числа, приведенные в табл. 13.

Если на диаграмме нанести $v_{раб.}$ в зависимости от $x_B$ (рис. 63), то станет ясным, что уменьшение концентрации жидкости в кубе ниже 10 мол.% потребует на каждый мольный процент значительного увеличения орошения колонны. На практике обычно начинают работать с флегмовым числом $v=2$, а при повышении температуры верхней части колонны его увеличивают до $v=5$ и затем еще раз до $v=10$. Целесообразность дальнейшего повышения флегмового числа следует проверять в каждом отдельном случае. Необходимо иметь в виду, что чем меньше соответствие требуемым условиям ректификации, тем больше будет промежуточная фракция.

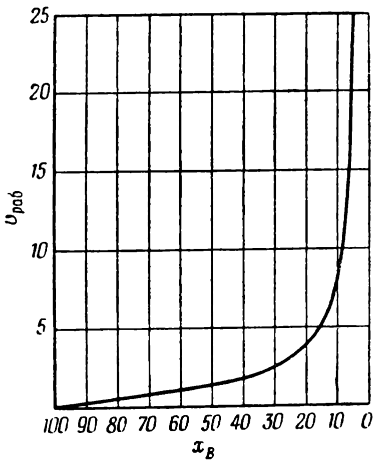



Рис. 63. Зависимость флегмового числа от концентрации жидкости в кубе $x_B$ при $x_E = 98$ мол.% и постоянном числе теоретических тарелок $n_{th.} = 10$.

Поскольку при периодической ректификации изменяется концентрация в кубе, то уменьшается также и доля нижекипящих компонентов в задержке (табл. III/3, стр. 554) (см. главу 4.105). Третьим условием, необходимым для достижения достаточной разделяющей способности, является соотношение:

$$m = \frac{\text{Задержка}}{\text{Загрузка}},$$

которое должно быть минимально возможным.

Компонент, переходящий в дистиллат, прежде чем появиться в конденсаторе колонны, должен заполнить всю колонну. При отборе первой капли дистиллата содержание нижекипящего компонента в кубе, а также и количество загрузки в кубе будет меньше, чем при ректификации в колонне с бесконечно малой задержкой. Это особенно влияет на промежуточную фракцию, количество которой тем выше, чем больше задержка. Но задержка оказывает также и благоприятное действие, частично компенсирующее ее отрицательное влияние. Для составов жидкости и паров в двух поперечных сечениях между двумя тарелками с учетом величины задержки $H$ (при среднем составе $x_H$) и $B$ (количество загрузки куба в молях) получают по Торману [103] следующее соотношение:

$$y = \frac{v}{v+1} x + \frac{1}{v+1} \left( x_E - H \frac{dx_H}{dB} \right). \qquad (83)$$

Следовательно, количество загрузки в кубе оказывает такое же действие, как и увеличение флегмового числа. Благоприятное же влияние задержки проявляется только при низком флегмовом числе. Это обстоятельство заметнее проявляется в промышленных колоннах, обычно работающих с более низкими флегмовыми числами, чем в лабораторных колоннах. В общем случае влияние задержки на разделяющую способность колонн меньше, чем влияние флегмового числа при достаточно большой его величине.

Такие же результаты получил Цуидервег [104], исследовавший на основании 60 опытных разгонок в ситчатой колонке Олдершоу влияние числа теоретических тарелок, флегмового числа, относительной летучести и задержки на разделяющую способность ректификационных колонок. Он сделал следующие выводы:

1) большая задержка оказывает при высоком флегмовом числе отрицательное влияние на разделяющую способность, при низком же флегмовом числе, наоборот, положительное влияние;

2) влияние задержки возрастает с увеличением числа теоретических тарелок колонки;

3) при очень большой задержке (50% загрузки куба и больше) флегмовое число почти не оказывает влияния на разделяющую способность.

Таким образом, существует критическое флегмовое число, начиная с которого задержка больше не оказывает заметного влияния на разделяющую способность колонки [105].

### 4.72 Определение числа теоретических тарелок по методу Мак-Кэба и Тиле для непрерывной ректификации

Хотя в практике лабораторной ректификации большей частью приходится проводить периодические разгонки, все же встречаются и такие процессы разделения, в которых метод непрерыв-

ной ректификации бывает более выгоден или даже обязателен (см. главу 5.22). В противоположность периодической ректификации, при которой составы дистиллата, жидкости в кубе и задержки непрерывно изменяются, при непрерывной ректификации условия процесса остаются постоянными. Смесь постоянного состава подогревают до температуры в точке питания и обогащают в укрепляющей части колонки *1* (рис. 64). Участок между точкой питания *2* и кубом *3* называют исчерпывающей частью колонки *4*, дистиллат — головным продуктом $E$, а продукт, отводимый из паров или из куба,— кубовым отходом $A$. В установке непрерывного действия устанавливают такой режим, чтобы постоянно сохранялся следующий материальный баланс:

$$Z = E + A, \qquad (84$$

следовательно,

$$x_Z \cdot Z = x_E \cdot E + x_A \cdot A, \qquad (84a)$$

где $Z$ — питание, $E$ — количество головного продукта (дистиллата), $A$ — количество кубового остатка (отхода).

Предположим, что поставлена следующая задача: рассчитать необходимое число теоретических тарелок при непрерывном режиме ректификации смеси жирных кислот $C_6$—$C_7$ нормального строения, содержащей 81 мол. % $C_6$, если требуется получить дистиллат концентрацией 96 мол.% и кубовый отход —0,5 мол.%. Давление ректификации должно составлять 20 *мм* рт. ст. Кривую равновесия для этой смеси экспериментально еще не определяли, поэтому ее рассчитали по уравнению (50) с $\alpha=2{,}10$ (рис. 65).

Прежде всего необходимо провести через точки $a$ ($x_E=96$ мол. %) и $b$ ($x_Z=81$ мол.%) рабочую линию, пересекающую ординату в точке $c$ при $y=59{,}8$. Согласно уравнению (75), минимальное флегмовое число равно:

$$v_{\text{мин.}} = \frac{x_E}{y} - 1,$$

$$v_{\text{мин.}} = \frac{96}{59{,}8} - 1 = 0{,}6. \qquad (85)$$

Для получения не слишком большого числа теоретических тарелок принимаем флегмовое число $v=1$; в этом случае отрезок, отсекаемый рабочей линией на оси ординат, будет равен

$$y = \frac{96}{1+1} = 48. \qquad (86)$$

Эта рабочая линия $a$—$c'$ пересекает ординату в точке 48 и вертикальную линию над $x_Z=81$ мол.% в точке $d$. Из точки $x_A=$ $=0{,}5$ мол.% проводят линию, параллельную ординате, до точки пересечения с диагональю $e$, после чего соединяют точки $d$ и $e$.

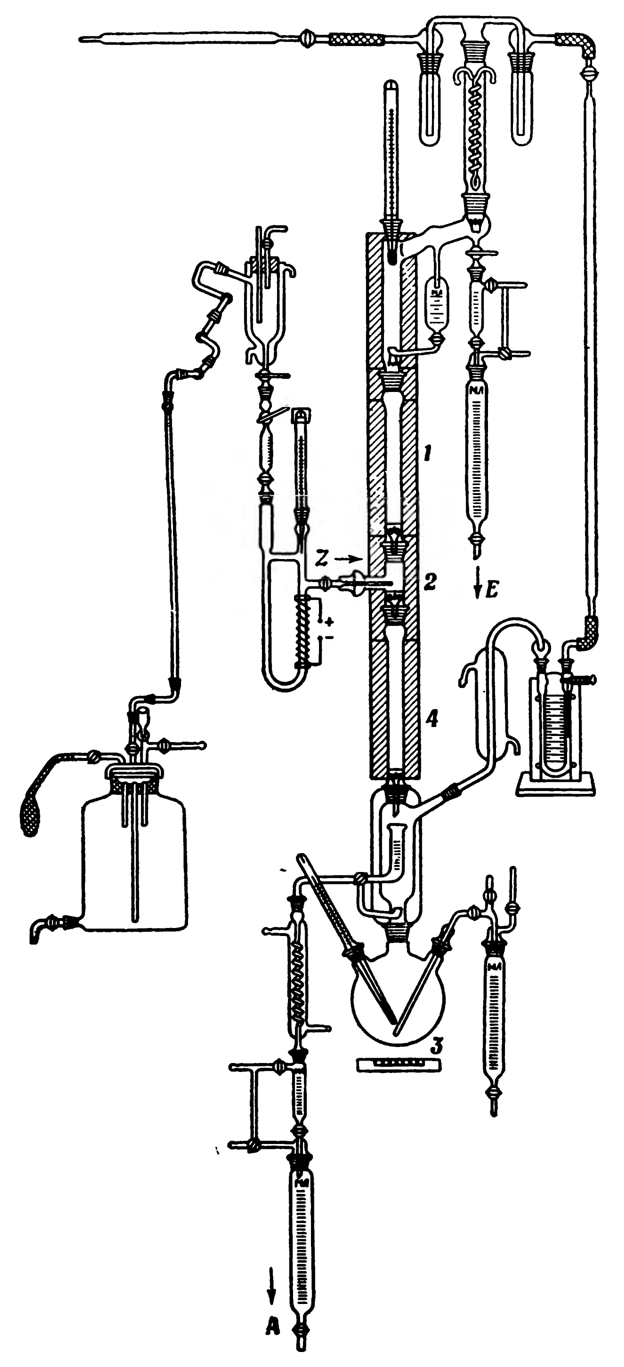



Рис. 64. Установка (модель IIIv) для непрерывной ректификации в вакууме, собранная из стандартных деталей по нормалям «дестинорм».

Полученную прямую называют линией исчерпывания[1]). Начиная от точки *d*, вычерчивают ступени разделения (теоретические тарелки) укрепляющей части колонны между кривой равновесия и рабочей линией *d—a*; здесь достаточно иметь 4 тарелки. Далее, от *d* вниз между кривой равновесия и исчерпывающей линией *d—e* строят ступени разделения (теоретические тарелки) для ис-

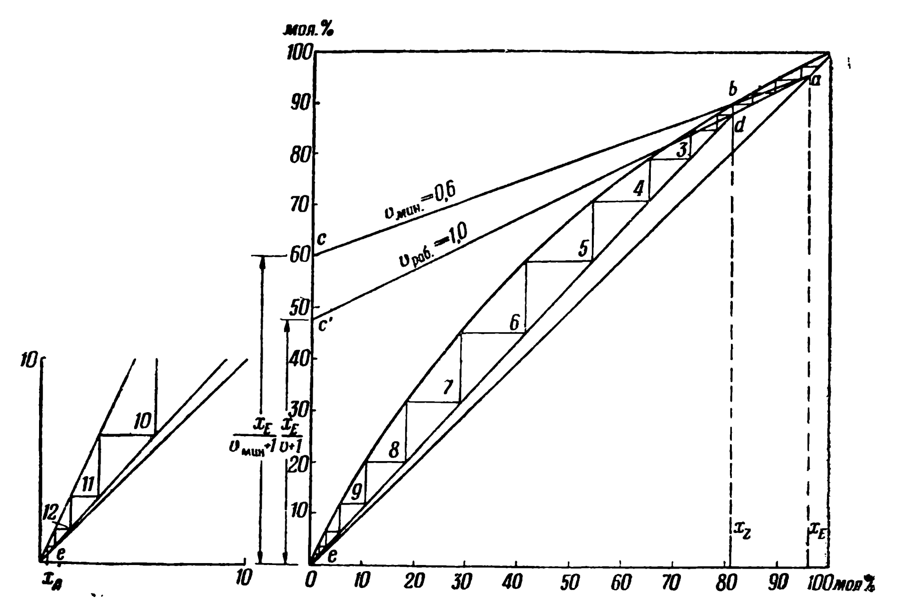



Рис. 65. Кривая равновесия жирных кислот $C_6$—$C_7$ нормального строения при давлении 20 *мм* рт. ст. (расчетная) и определение числа теоретических тарелок при непрерывной ректификации.

черпывающей части колонны; их получается 13. Если кривая равновесия начерчена в мелком масштабе (примерно 25×25 *см*) или в том случае, когда получается очень пологая кривая, целесообразно часть кривой между 10 и 0 мол.% дополнительно вычертить в увеличенном масштабе, как показано в левой части рис. 65; в этом случае построение ступеней разделения будет облегчено.

Всего для разделения требуется 17 теоретических тарелок, из которых 13 приходится на исчерпывающую часть колонки *4* и 4—на укрепляющую часть колонки *1*. В главах 4.109 и 7.3 показано, каким образом практически можно получить в колонке 17 теоретических тарелок.

---

[1]) Чаще пользуются наименованием «рабочая линия для исчерпывающей части колонны».— *Прим. ред.*

Описанное определение минимального флегмового числа при непрерывной ректификации исходит из предположения, что подлежащая разделению смесь (питание) поступает в колонну при температуре кипения. В этом случае количество флегмы[1]) увеличивается на количество питания, т. е.

$$R' = R + Z. \tag{87}$$

Если температура в точке питания ниже температуры кипения, то происходит конденсация дополнительного количества

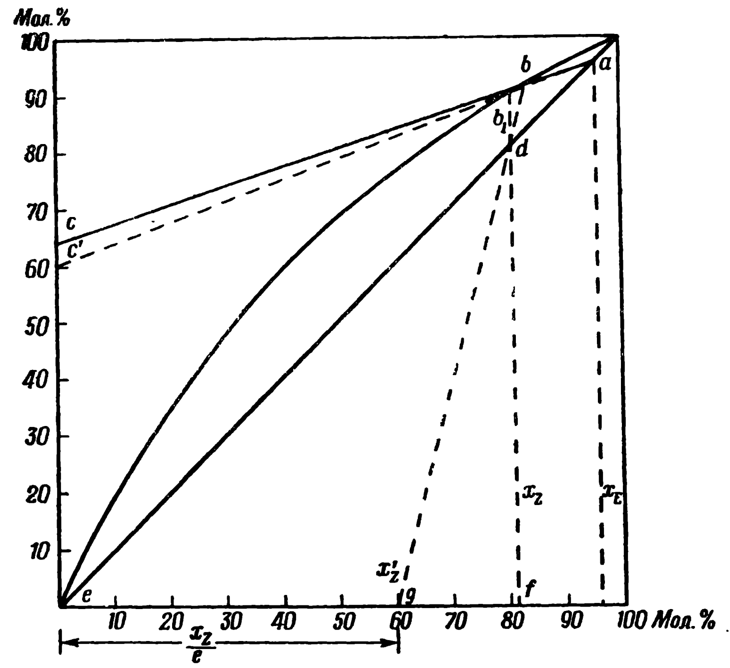



Рис. 66. Влияние температуры питания на процесс непрерывной ректификации.

пара, которое определяется количеством тепла, необходимым для нагревания смеси до температуры кипения. Это обстоятельство учитывают поправочным коэффициентом $e$, благодаря чему уравнение (87) принимает следующий вид:

$$R' = R + eZ, \tag{88}$$

где $e$ равно

$$e = 1 + \frac{Q_{Kp} - Q_Z}{r}. \tag{89}$$

---

[1]) В исчерпывающей части колонны.— *Прим. ред.*

В уравнении (89) $Q_{Kp}$ представляет собой теплосодержание смеси при температуре кипения, $Q_Z$— теплосодержание при фактической температуре смеси в точке питания и $r$ — мольную теплоту испарения. В соответствии с этим получают величину абсциссы в точке $g$ (рис. 66):

$$x'_Z = \frac{x_Z}{e} . \quad (90)$$

В данном случае прямая $g—d$ пересечет рабочую линию в точке $b$. В связи с этим величина минимального флегмового числа будет меньше. Если питание поступает при температуре кипения, то $e$ становится равным 1, а точкам $d$ и $f$ соответствует одинаковая абсцисса $x_Z$ [78].

### 4.73 Определение числа теоретических тарелок по методу Мак-Кэба и Тиле для кривых равновесия с точкой перегиба и с азеотропной точкой

Если на кривой равновесия какой-либо смеси появляется точка перегиба, как, например, для смеси этиловый спирт — вода, то число теоретических тарелок определяют по способу, описанному в главах 4.71 и 4.72, правда, с некоторыми оговорками, а именно: $x_E$ должен быть меньше концентрации в азеотропной точке, а при определении минимального флегмового числа рабочую линию следует проводить так, чтобы она проходила по касательной к кривой равновесия (рис. 67). Если рабочую линию $a—c_1$ проводить обычным путем от точки $a$ через точку $b_2$, то получатся три точки пересечения ($b_1$, $b_2$ и $b_3$) с кривой равновесия. При увеличении флегмового числа на любую небольшую величину в этом случае получается все же бесконечно большое число теоретических тарелок. Для получения конечного числа теоретических тарелок повышают минимальное флегмовое число, определяемое касательной $a—c$ к кривой равновесия, на определенную величину ($a—c'$), после чего ступени разделения (теоретические тарелки) можно строить обычным образом, Касательная $a—c$ пересекает кривую равновесия только один раз в точке $b_4$ и касается ее в точке $b_5$. Следовательно, минимальное флегмовое число в широком интервале концентраций остается постоянным. На рис. 68 показана зависимость $v_{мин.}$ от концентрации питания $x_Z$ для смеси этиловый спирт — вода, если необходимо получить дистиллат с концентрацией 81,6 мол.% (92,0 вес.%). Можно видеть, что между $x_Z$=7,5 мол.% и $x_Z$=65,3 мол.% минимальное флегмовое число остается постоянным: $v_{мин.}$=1,3.

Если кривая равновесия проходит сначала выше диагонали, а после пересечения с диагональю — ниже ее, то это означает, что имеется смесь с минимальной температурой кипения (мак-

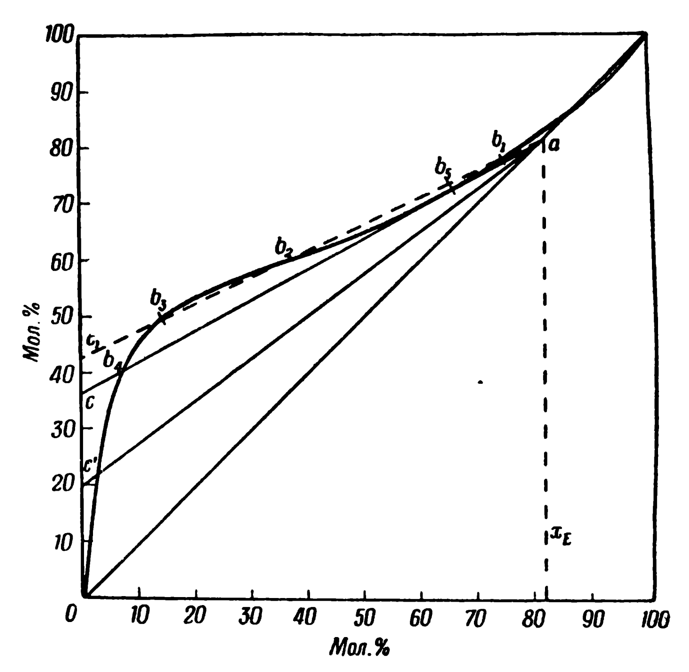



Рис. 67. Определение минимального флегмового числа по кривым равновесия с точкой перегиба.

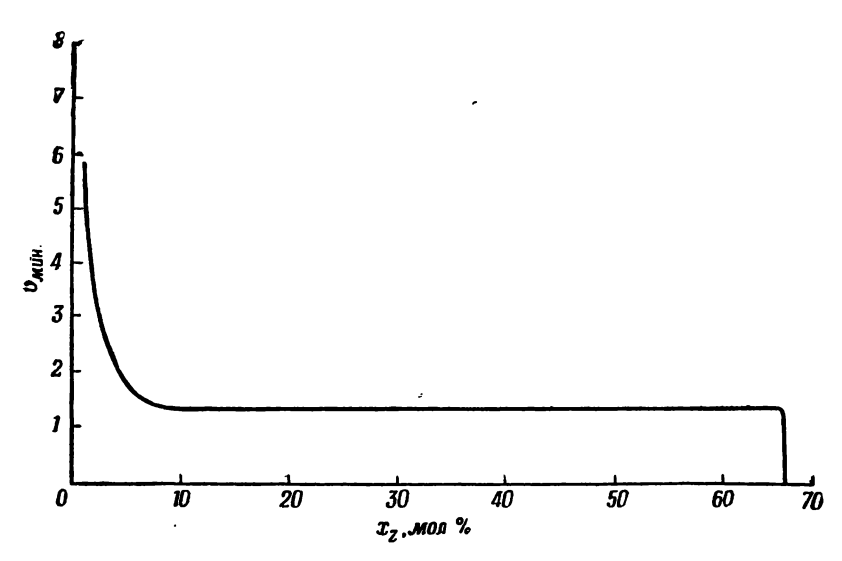



Рис. 68. Зависимость $v_{\text{мин.}}$ от $x_Z$ при непрерывной ректификации для системы этиловый спирт—вода при давлении 760 *мм* рт. ст. и $x_E = 81{,}6$ мол.%.

симальное давление паров), т. е. что температура кипения азеотропной смеси ниже температуры кипения обоих чистых компонентов. В качестве примера можно привести смесь этиловый эфир уксусной кислоты — этиловый спирт со следующими характеристиками (рис. 69):

| | $Kp^{1)}_{760}$, °C |
|---|---|
| Этиловый эфир уксусной кислоты | 77,06 |
| Этиловый спирт | 78,10 |
| Азеотроп, содержащий 57,9 мол.% этилового эфира уксусной кислоты | 71,80 |

Следовательно, обогащение выше $x_E$=57,9 мол.% путем обычной ректификации невозможно. Определение $v_{\text{мин.}}$, $v$ и числа

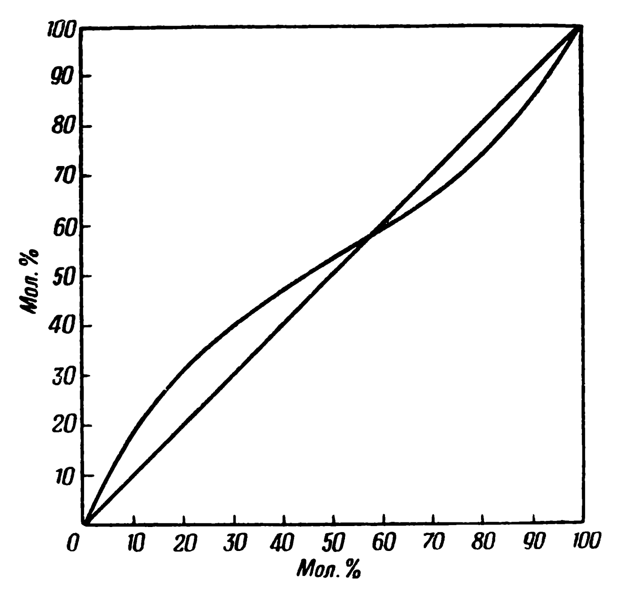



Рис. 69. Кривая равновесия для системы этиловый эфир уксусной кислоты — этиловый спирт при 760 *мм* рт. ст. (азеотроп с минимальной температурой кипения).

теоретических тарелок проводят вышеописанным способом. В главе 6.2 будут рассмотрены различные специальные методы обогащения сверх азеотропного состава.

Если кривая равновесия проходит сначала ниже диагонали, а после пересечения с диагональю — выше последней, то имеется

[1]) Условное обозначение нормальной температуры кипения (при 760 *мм* рт. ст.) в немецкой литературе.—*Прим. ред.*

смесь с максимальной температурой кипения (минимальное давление пара), т. е. температура кипения азеотропной смеси выше температуры кипения обоих чистых компонентов (например, смесь азотная кислота — вода, рис. 70, кривая *1*).

| | $Kp_{760}$, °C |
|---|---|
| Азотная кислота . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 86,0 |
| Вода . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 100,0 |
| Азеотроп, содержащий 37,81 мол. % азотной кислоты . . . . . . | 122,0 |

Если имеется исходная смесь с содержанием азотной кислоты выше 37,81 мол.%, то число теоретических тарелок можно опре-

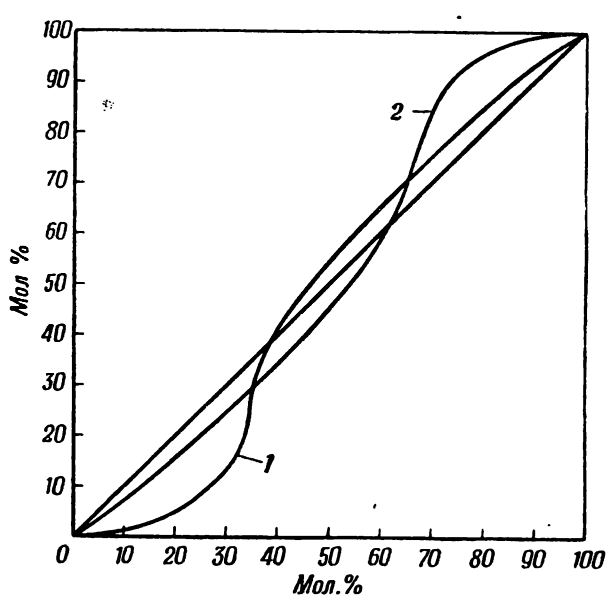



Рис. 70. Кривая равновесия для системы азотная кислота — вода при 760 *мм* рт. ст. (азеотроп с максимальной температурой кипения).

*1* — концентрация по азотной кислоте; *2* — концентрация по воде.

делять обычным путем по методу Мак-Кэба и Тиле. В случае исходных смесей с содержанием азотной кислоты менее 37,81 мол. % целесообразно преобразовать кривую равновесия. Поскольку в этом случае вода ($Kp_{760}$=100,0°) представляет собой нижекипящий компонент по сравнению с вышекипящим азеотропом ($Kp_{760}$= =122,0°), то на диаграмме равновесия наносят концентрацию не как обычно из расчета на нижекипящий (чистый) компонент — азотную кислоту, а из расчета на вышекипящий (чистый) компо-

нент—воду. При этом получают кривую равновесия, повернутую на 180° (рис. 70, кривая 2).

После преобразования кривой равновесия условия ректификации определяют обычным способом; следует только иметь в виду, что в данном случае дистиллат состоит из воды, а в качестве остатка после ректификации получается азеотроп азотная кислота—вода, содержащий 37,81 мол.% азотной кислоты. В связи с этим в промышленных условиях применяют другие методы, удаляя воду с помощью серной кислоты.

### 4.74 Определение числа теоретических тарелок при пологих кривых равновесия с небольшим расстоянием между равновесной кривой и рабочей линией

Если имеется смесь, равновесная кривая которой проходит очень полого, что наблюдается для смесей с близкими температурами кипения, как, например, смесь *м*-крезол — *п*-крезол (рис. 71),

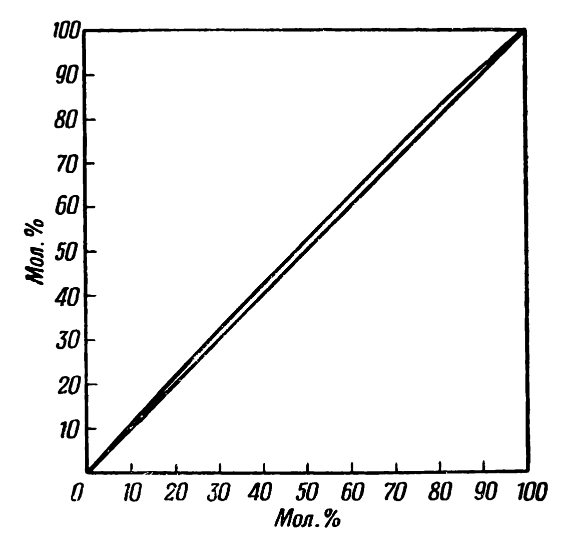



Рис. 71. Кривая равновесия для системы *м*-крезол — *п*-крезол при 30 *мм* рт. ст.

то в пределах низких значений $x_B$ и высоких значений $x_E$ очень сложно точно построить ступени разделения (теоретические тарелки). В таких случаях следует наносить кривую равновесия в большом масштабе (примерно 2×2 *м*) и, кроме того, дополнительно увеличить интервалы концентраций от 0 до 10 мол.% и от 90 до 100 мол.%; тогда кривая равновесия практически примет вид прямой (см. рис. 65). Аналогичное положение имеет место и в том

случае, когда кривая равновесия проходит достаточно круто, однако расстояние между кривой равновесия и рабочей линией слишком мало для построения ступеней разделения (теоретических тарелок) (рис. 72). В этом случае число наносимых ступеней разделения (теоретических тарелок) вследствие асимптотического приближения кривой равновесия к диагонали или рабочей линии настолько велико, что обычный способ построения имеет уже только ограниченную точность.

Штаге и Шульце [106] приводят метод расчета для бесконечного флегмового числа; при этом они используют кривую раз-

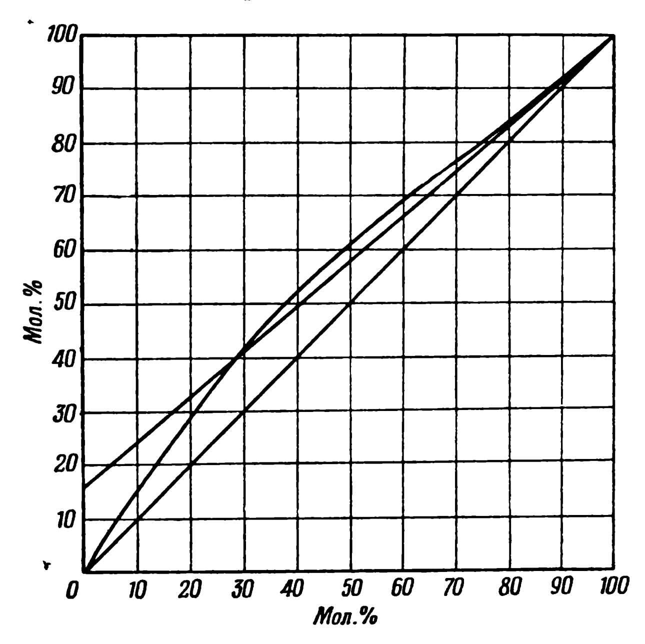



Рис. 72. Кривая равновесия для системы толуол—*н*-октан (760 *мм* рт. ст.) с асимптотическим приближением к диагонали.

ности концентраций равновесных паров и жидкости. На диаграмме по возможности в большом масштабе (абсцисса примерно 1 *м*) наносят разность $y^*-x_B$ в зависимости от $x_B$. При этом получают дифференциальную выпуклую кривую. На рис. 73 подобная кривая представлена для смеси бензол — *н*-гептан. Далее по этой кривой строят кривую зависимости числа теоретических тарелок от концентрации (рис. 74). При этом исходят из очень низкой концентрации кубовой жидкости—например 0,16 мол.%, и на кривой разности (рис. 73) отсчитывают обогащение ($y^*-x_B$), равное 0,28. Это значение прибавляют к 0,16 мол.% и таким образом

получают концентрацию жидкости на второй тарелке, равную 0,44 мол.%. Для этого значения снова находят по диаграмме обогащение, равное 0,70 мол.%, прибавляют его к 0,44 и полу-

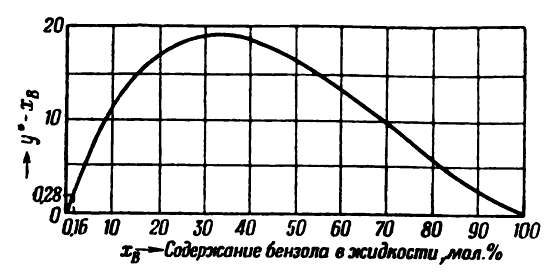



Рис. 73. Кривая разности концентраций равновесных паров и жидкости (кривая Штаге и Шульце) для системы бензол—*н*-гептан.

чают концентрацию на следующей тарелке — 1,14 мол.%. Такое построение продолжают до 99,8 мол.%, получая в конце концов кривую зависимости числа теоретических тарелок от концентра-

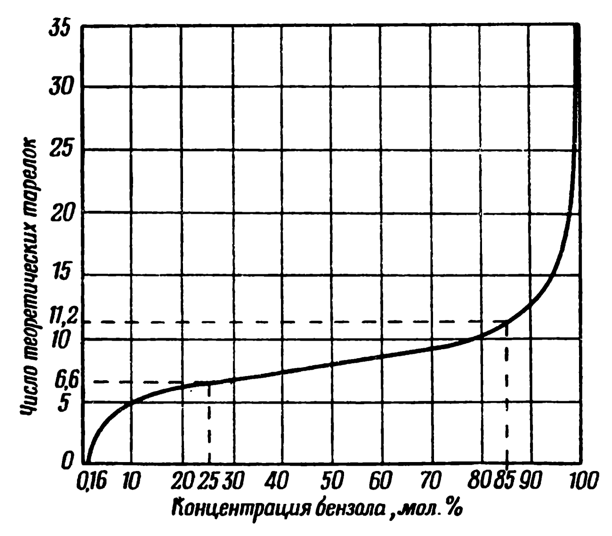



Рис. 74. Кривая Штаге и Шульце для зависимости числа теоретических тарелок от концентрации в системе бензол—*н*-гептан.

ции в том виде, как она представлена на рис. 74. Необходимое число теоретических тарелок при бесконечном флегмовом числе графически получают следующим образом: из точек для $x_B$ и $x_E$ проводят вертикальные линии до пересечения с кривой, и раз-

ность цифр на ординате дает число теоретических тарелок. Так, для обогащения жидкости с 25 мол.% бензола в кубе до 85 мол.% бензола в дистиллате требуются 11,2—6,6=4,6 теоретических тарелок при бесконечном флегмовом числе.

Вместо значения абсциссы $x_B$ можно брать и другие показатели, например плотность или показатель преломления, и аналогичным путем определять число теоретических тарелок, нанося соответствующие величины для загрузки куба и дистиллата и беря раз-

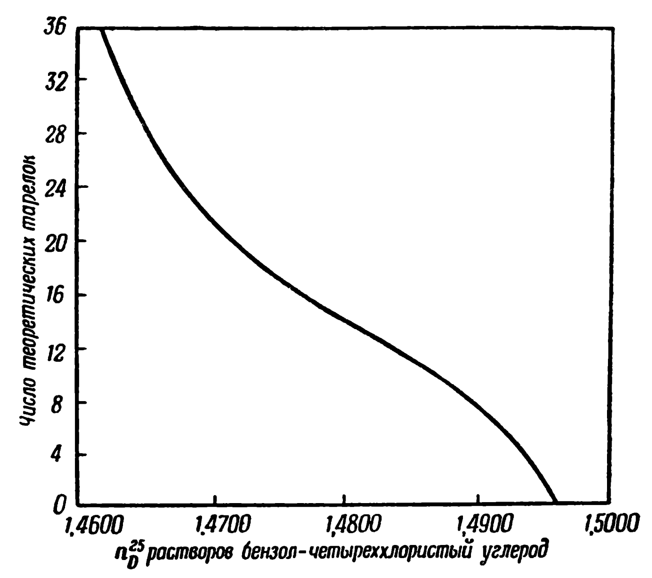



Рис. 75. Кривая зависимости числа теоретических тарелок от показателя преломления для системы бензол—четыреххлористый углерод.

ность чисел на ординате. На рис. 75 показана кривая зависимости числа теоретических тарелок от показателя преломления для смеси бензол—четыреххлористый углерод [107].

Для конечного флегмового числа Шефер [108] разработал способ, основанный на применении двух номограмм и двух диаграмм.

Этот способ особенно удобен для серийного определения числа теоретических тарелок; в нем используется применявшаяся Фишером приближенная гиперболическая зависимость между числом теоретических тарелок $n$ и флегмовым числом $v$:

$$(n - n_{\text{мин.}}) \cdot (v - v_{\text{мин.}}) = (n' - n_{\text{мин.}}) \cdot (v' - v_{\text{мин.}}). \qquad (91)$$

Фишер предложил также способ, по которому в противоположность способу Шефера можно ограничиться применением одной

номограммы [109]. С другими графическими и графо-аналитическими методами расчета можно познакомиться в обзоре Штаге—Юилфса 49].

По методу Маца [110], основанному на использовании коэффициента разделения, можно рассчитывать идеальные смеси при периодическом и непрерывном режиме ректификации даже в таких случаях, когда значение $x_E$ равно 99—99,8%.

## 4.75 Расчетные методы определения числа теоретических тарелок для периодической ректификации

Выше были описаны главным образом графические и графоаналитические методы, так как они наиболее наглядно передают понятие ступени разделения (теоретической тарелки). Наряду с этим разработано много чисто расчетных методов и выведены уравнения для определения условий разделения при каком-либо определенном процессе ректификации.

Преимущество графических методов состоит в том, что они основаны на кривой равновесия смеси, поэтому могут учитывать и неидеальное поведение растворов. Чисто расчетные способы основаны, как правило, на свойствах идеальных растворов.

### *4.751 Определение числа теоретических тарелок по разности температур кипения*

Чтобы иметь представление о взаимосвязи между разностью температур кипения и необходимым числом теоретических тарелок, рассмотрим данные Хильберата [111] для двойных смесей углеводородов при атмосферном давлении (табл. 14).

*Таблица 14*

| $\Delta Kp_{760}$, °C | Необходимое число теоретических тарелок |
|---|---|
| 1,5 | 100 |
| 3,0 | 55 |
| 5,0 | 30 |
| 7,0 | 20 |

Эта взаимосвязь становится более ясной при учете степени чистоты нижекипящего компонента. Диаграмма Брэга и Люиса [112] дает возможность непосредственно отсчитывать минимальное число теоретических тарелок в зависимости от разности температур кипения для идеальных двойных эквимолярных смесей (рис. 75*а*).

Для любой разности температур кипения можно рассчитать необходимое число теоретических тарелок также по следующему уравнению, в котором не учитываются остальные условия ректификации, такие как флегмовое число, давление ректификации, задержка жидкости в колонне:

$$n_{\text{th.}} = \frac{T_2 + T_1}{K(T_2 - T_1)}, \tag{92}$$

где $T_1$—температура кипения нижекипящего компонента (°K), $T_2$—температура кипения вышекипящего компонента (°K), $K$—константа (причем $K=2,5$ дает максимальное число теоре-

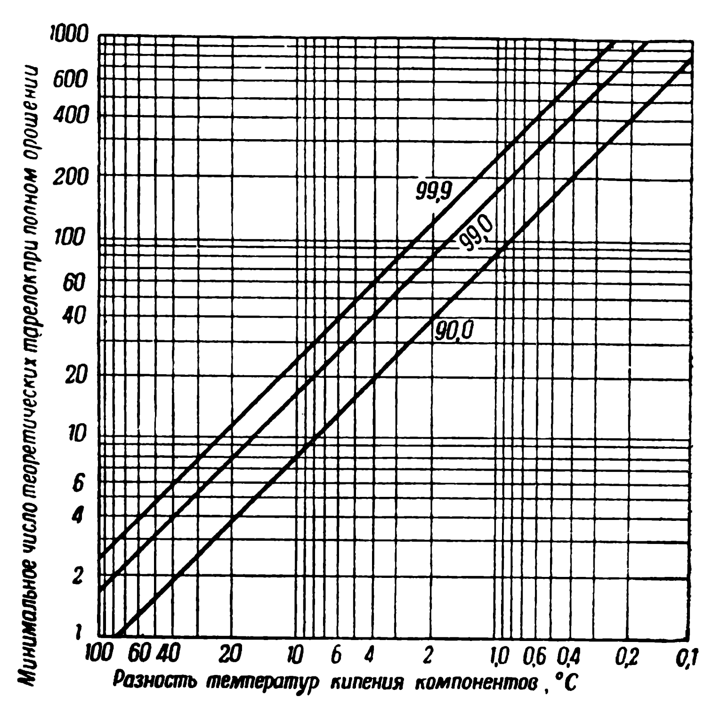



Рис. 75*а*. Диаграмма Брэга и Люиса.

Цифры на кривых — чистота более летучего компонента (в процентах).

тических тарелок, $K=3$ — оптимальное число теоретических тарелок, $K=4$ — минимальное число теоретических тарелок), $n_{\text{th}}$.— число теоретических тарелок.

## 4.752 *Определение числа теоретических тарелок с помощью коэффициента обогащения и уравнений Роза*

Уравнение (92) соответствует определению числа теоретических тарелок для разделения идеальных смесей с использованием относительной летучести $\alpha$ и коэффициента обогащения $Fr$[1]. Коэффициент обогащения $Fr$ представляет собой величину, эмпирически найденную Куком [113] в результате многочисленных

[1]) Коэффициент обогащения часто называют также «общим коэффициентом разделения».— *Прим. ред.*

опытов по ректификации:

$$Fr = \alpha^{n_{th.}} = \frac{x_{E_1} \cdot x_{B_2}}{x_{E_2} \cdot x_{B_1}}, \tag{93}$$

где $x_{B_1}$ — концентрация кубовой жидкости по нижекипящему компоненту, $x_{B_2}$—концентрация кубовой жидкости по вышекипящему компоненту, $n_{th.}$— число теоретических тарелок, $x_{E_1}$— концентрация дистиллата по нижекипящему компоненту, $x_{E_2}$— концентрация дистиллата по вышекипящему компоненту.

$Fr$ равен 10 000, если нижекипящий компонент при четком разделении содержится в дистиллате в количестве 99 мол.%, а в кубе в количестве 1 мол.%; при стандартном же разделении считается достаточным содержание нижекипящего компонента в дистиллате 90 мол.%, а в кубовом остатке 1 мол.%; в этом случае $Fr$=1000.

$$Fr = \frac{99 \cdot 99}{1 \cdot 1} = 9801 \approx 10\,000, \tag{94}$$

$$Fr = \frac{90 \cdot 99}{10 \cdot 1} = 891 \approx 1000. \tag{95}$$

Отсюда получаем:

для четкого разделения: $n_{th.} = \dfrac{4{,}0}{\lg \alpha}$ теоретических тарелок; (96)

для стандартного разделения: $n_{th.} = \dfrac{3{,}0}{\lg \alpha}$ теоретических тарелок. (97)

Коэффициент обогащения можно, конечно, рассчитать и для других условий, например для концентрации дистиллата 95 мол.% и концентрации в кубе 1 мол.%:

$$Fr = \frac{95 \cdot 99}{5 \cdot 1} = 1850, \tag{98}$$

$$\alpha^{n_{th.}} = 1850, \tag{99}$$

$$n_{th.} \lg \alpha = \lg 1850, \tag{100}$$

$$n_{th.} = \frac{3{,}3}{\lg \alpha}. \tag{101}$$

Данные, полученные по уравнениям (96) и (97), приведены в табл. 15 и диаграмме (рис. 76).

Роз [114] развил этот метод, предположив, что для большинства процессов разделения на практике достаточна степень чистоты первых 40% дистиллата выше 95 мол.% и что компоненты идеальной двойной смеси имеют каждый концентрацию 50 мол.%. Далее, он исходил из того, что задержка жидкости настолько мала, что ею можно пренебречь, и что справедливо равенство $n=v$. Кроме

*Таблица 15*

**Расчет числа теоретических тарелок по эмпирическому коэффициенту обогащения $Fr$**

| $\alpha$ | Разность температур кипения компонентов, °C | Необходимое число теоретических тарелок, $n_{th}$. | |
|---|---|---|---|
| | | стандартное разделение (I), уравнение (97) | четкое разделение (II), уравнение (96) |
| 3,0 | 30 | 5 | 8 |
| 2,0 | 20 | 9 | 13 |
| 1,5 | 10 | 17 | 22 |
| 1,3 | 7 | 25 | 35 |
| 1,25 | 6 | 30 | 42 |
| 1,20 | 5 | 38 | 50 |
| 1,15 | 4 | 50 | 65 |
| 1,12 | 3 | 70 | 80 |
| 1,07 | 2 | 100 | 150 |

того, должно быть также известно среднее значение относительной летучести $\alpha$ для компонентов разделяемой смеси. В этом случае максимальные, оптимальные и минимальные числа теоретических тарелок (рис. 77) имеют следующие значения:

$$n_{макс.} = \frac{3,6}{\lg \alpha}, \tag{102}$$

$$n_{опт.} = \frac{2,85}{\lg \alpha}, \tag{103}$$

$$n_{мин.} = \frac{2,3}{\lg \alpha}. \tag{104}$$

За основу приняты следующие величины, которые приведены в табл. 16 для пояснения уравнений (102)—(104) и рис. 77.

*Таблица 16*

**Число теоретических тарелок по Розу**

| $\alpha$ | $\lg \alpha$ | $n_{мин.}$ | $n_{опт.}$ | $n_{макс.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2,0 | 0,3010 | 8 | 9 | 12 |
| 1,5 | 0,1761 | 13 | 16 | 20 |
| 1,25 | 0,0696 | 24 | 29 | 37 |
| 1,10 | 0,0414 | 56 | 69 | 87 |
| 1,05 | 0,0212 | 108 | 134 | 170 |
| 1,03 | 0,0140 | | 203 | |
| 1,02 | 0,0085 | | 335 | |

При расчете флегмового числа для стандартных процессов разделения исходили из того, что низкое значение $n$ можно компенсировать соответствующим приращением $v$, а более высокие значения $n$ допускают более низкое значение $v$. Однако важно не выходить при этом из определенных пределов, так как слишком

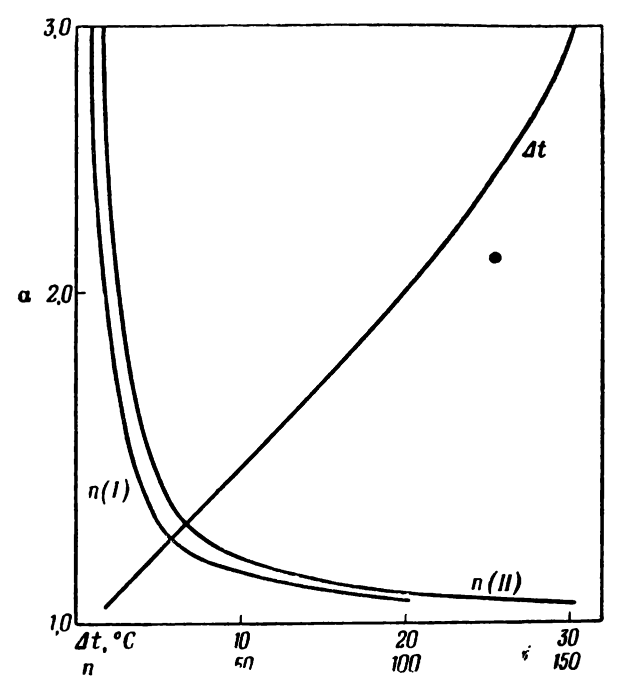



Рис. 76. Зависимость величины $\alpha$ от разности температур кипения компонентов и зависимость необходимого числа теоретических тарелок от коэффициента обогащения $Fr$.

$n$ (I) по уравнению (97), $Fr = 1000$; $n$ (II) по уравнению (96), $Fr = 10\ 000$.

низкое значение $n$ невозможно неограниченно компенсировать увеличением флегмы, а слишком высокие значения $n$ не позволяют неограниченно уменьшать флегмовое число $v$. В соответствии с этим по Розу получаются следующие выражения для флегмового числа (рис. 78):

$$v_{\text{макс.}} = \frac{3}{2} n_{\text{мин.}}, \tag{105}$$

$$v_{\text{опт.}} = n_{\text{опт.}}, \tag{106}$$

$$v_{\text{мин.}} = \frac{2}{3} n_{\text{макс.}}. \tag{107}$$

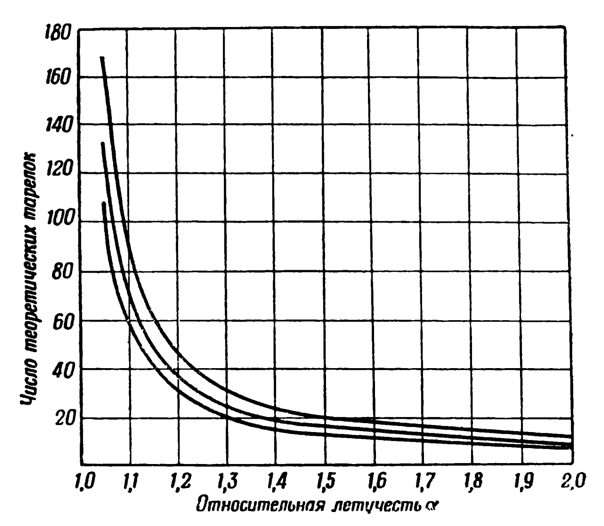



Рис. 77. Определение числа теоретических тарелок при стандартном разделении по методу Роза.

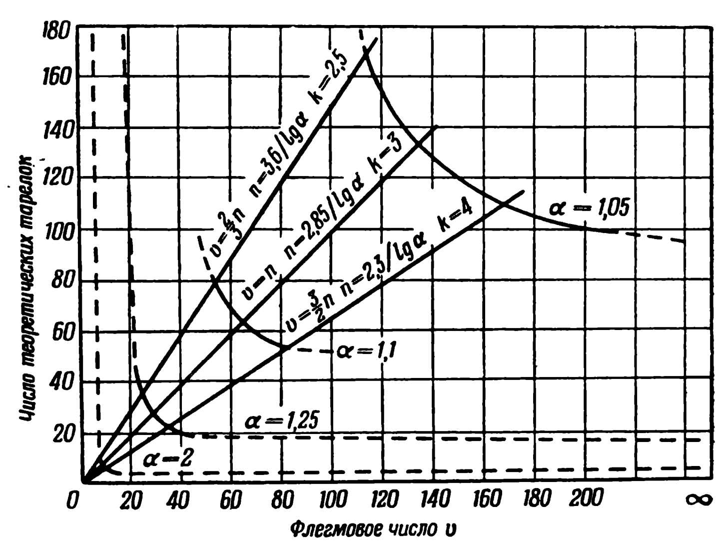



Рис. 78. Зависимость необходимого числа теоретических тарелок от флегмового числа $v$ при стандартном разделении по методу Роза.

### *4.753 Расчет минимального числа теоретических тарелок по уравнению Фенске для идеальных смесей при бесконечном флегмовом числе*

Уравнение Фенске [115], используемое для приближенного расчета числа теоретических тарелок при периодической ректификации, основано на предположении о том, что относительная летучесть в интервале рассматриваемых температур и концентраций остается практически постоянной:

$$n_{\text{мин.}} = \frac{\lg \frac{x_E(100-x_B)}{x_B(100-x_E)}}{\lg \alpha} - 1. \qquad (108)$$

По сравнению со способом Роза это уравнение имеет то преимущество, что расчет можно производить для различных значений $x_B$ и $x_E$ при условии, что $v = \infty$.

Мельполдер и Хидингтон [70] представили это уравнение в виде номограммы, с помощью которой можно очень быстро находить искомые величины (табл. IV/4, см. приложение, стр. 581).

На номограмме приведен следующий пример (шкала $n$ внизу):

$$x_B = 15 \text{ мол. } \%,$$
$$x_E = 90 \text{ мол. } \%,$$
$$\alpha = 1{,}2,$$
$$n_{\text{th.}} = 22.$$

Вначале находят на верхней горизонтальной оси значение $x_B$=15 мол.% и из этой точки проводят вниз вертикальную линию до пересечения с кривой $x_E$=90 мол.%. От этой точки пересечения проводят горизонтальную линию до линии $\alpha$=1,2. Из этой точки опускают перпендикуляр на нижнюю ось, указывающую число теоретических тарелок $n_{\text{th.}}$, и находят $n_{\text{th.}}$=22.

Рихтер [69] преобразовал уравнение Фенске, приравняв

$$\lg \frac{x_E(100-x_B)}{x_B(100-x_E)} = K, \qquad (109)$$

и получил следующее уравнение:

$$n_{\text{th.}} = \frac{K}{\lg \alpha} - 1 \qquad (110)$$

или

$$K = (n_{\text{th.}} + 1) \cdot \lg \alpha. \qquad (111)$$

Из диаграмм, приведенных на рис. 79—82, можно непосредственно получить значения $K$ в зависимости от $x_B$ и $x_E$.

Методы, описанные в разделах 4.752 и 4.753, подчиняются основному уравнению:

$$n_{\text{th.}} = \frac{c}{\lg \alpha}, \qquad (112)$$

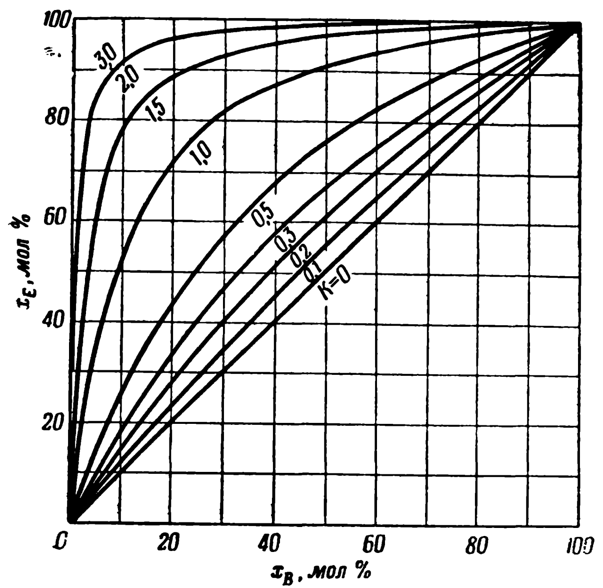



Рис. 79. Значение $K$ по Рихтеру.
$x_E = 0 - 100$ мол.%; $x_B = 0 - 100$ мол.%.

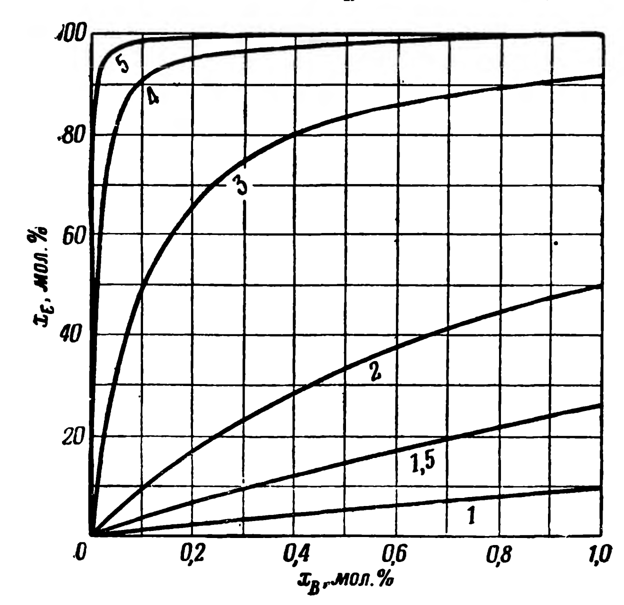
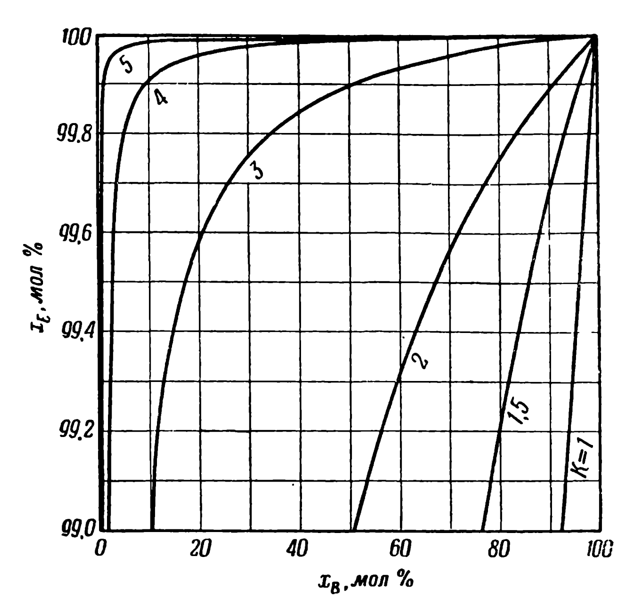
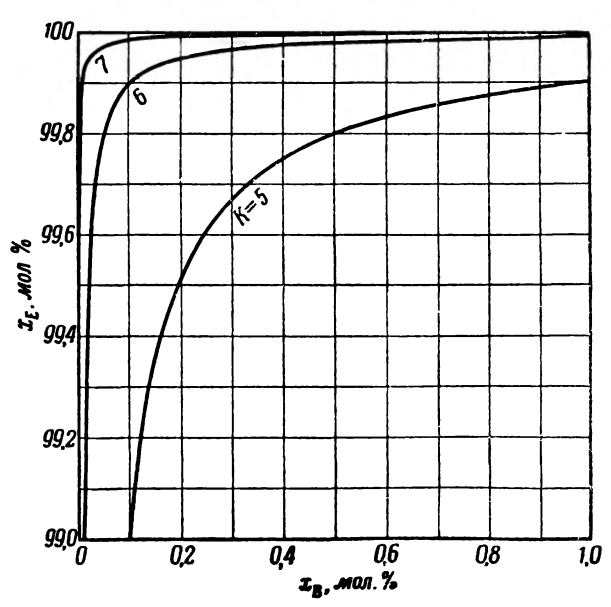



Рис. 80. Значение $K$ по Рихтеру
$x_E = 0 - 100$ мол.%; $x_B = 0 - 1,0$ мол.%




Р и с. 81. Значение $K$ по Рихтеру.
$x_E$ = 99,0—100,0 мол. %; $x_B$ = 0—100 мол. %.




Р и с. 82. Значение $K$ по Рихтеру.
$x_B$ = 0—1,0 мол. %; $x_E$ = 99,0—100,0 мол. %

где значение $c$ зависит от исходных условий ректификации. Следует иметь в виду, что это уравнение применимо только к идеальным смесям.

Необходимое минимальное флегмовое число рассчитывают для идеальной смеси по следующему уравнению:

$$v_{\text{мин.}} = \frac{1}{\alpha - 1}\left( \frac{x_{E_1}}{x_{B_1}} - \alpha \frac{x_{E_2}}{x_{B_2}} \right), \qquad (113)$$

где $v_{\text{мин.}}$ — минимальное флегмовое число, $x_{E_1}$ и $x_{E_2}$ — мольная доля нижекипящего и вышекипящего компонентов дистиллата, $x_{B_1}$ и $x_{B_2}$ —мольная доля нижекипящего и вышекипящего компонентов в кубовой жидкости.

### *4.754 Определение числа теоретических тарелок при периодической ректификации с учетом задержки и размера промежуточной фракции по Цуидервегу*

В главе 4.71 было описано применение графического метода Мак-Кэба и Тиле для определения необходимого увеличения флегмового числа при постоянном числе теоретических тарелок для получения дистиллата постоянного состава. Можно, конечно, с самого начала проводить ректификацию при таком постоянном флегмовом числе, чтобы образовывалась минимально возможная промежуточная фракция. В этом случае следует исходить из формы кривой разгонки, как это сделал Цуидервег [104], который определял четкость разделения по наклону кривой разгонки в том месте, где состав дистиллата был равен 50 мол. %; при этом четкость разделения он выражал как функцию флегмового числа и задержки.

Этот метод, применимый также и к многокомпонентным смесям, позволяет с помощью номограммы быстро и надежно определять условия ректификации. Как уже упоминалось, было введено понятие «полюсное расстояние» (см. рис. 58) для характеристики периодической ректификации и был определен наклон ряда кривых разгонки при различных условиях опыта. Найденные значения наносили на график как функцию остатка после ректификации и по полученным таким образом «кривым разгонки» отсчитывали «четкость разделения» — наклон кривой в точке 50 мол. % (рис. 83).

Наклон дистилляционной кривой (см. также рис. 58):

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{dy}{dW} \quad \text{для} \quad y = 0{,}5, \qquad (114)$$

где $W$ — остаток (сумма задержки и содержимого в кубе в долях загрузки); полюсное расстояние:

$$S = W_s \cdot \left( \frac{dy}{dW} \right)_{y=0{,}5}, \qquad (115)$$

где $W_s$ — остаток при $y=0{,}5$; $\frac{dy}{dW}$ — четкость разделения. (Для упрощения расчет ведется в мольных долях.)

Большинство опытов проводили со смесью циклогексан — *н*-гептан. Исследовали влияние относительной величины задержки на четкость разделения в интервале 8—100%, а также влияние флегмового числа и числа теоретических тарелок. Для проверки

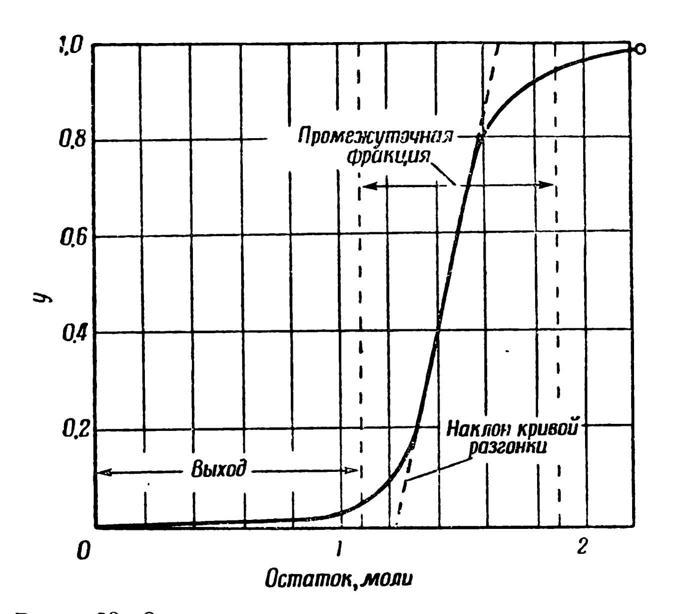



Рис. 83. Определение четкости разделения при периодической ректификации по Цуидервегу.

$y$ — мольная доля нижекипящего компонента в дистиллате, остаток в молях—сумма задержки и содержимого куба.

изменения четкости разделения в зависимости от относительной летучести применяли различные двойные смеси при к. п. д. тарелки 0,50—0,65 и значениях $\alpha=1{,}07—2{,}42$. В результате обработки полученных данных выведено уравнение для расчета полюсного расстояния при периодической разгонке по Цуидервегу:

$$\frac{1}{S}=\frac{8}{Fr}\left[1+\frac{H}{W_s}\left(\frac{Fr}{4{,}6\lg Fr}-1\right)\right]+\frac{1}{Kv(\alpha-1)\left(1+3\frac{H}{W_s}\lg Fr\right)}, \tag{116}$$

где $K$ — константа, зависящая от $v(\alpha-1)$; $H$ — задержка.

Промежуточную фракцию $I$ можно, согласно рис. 84, приближенно выразить с помощью следующих уравнений.

Промежуточная фракция 0,90—0,10 (90—10 мол. %):

$$I_{0,90-0,10} = 1,18\frac{dW}{dy} \text{ (}I\text{ выражена в мольных долях)}, \quad (117)$$

$$\frac{dy}{dW} = \frac{1,18}{I}. \quad (118)$$

Промежуточная фракция 0,95—0,05 (95—5 мол. %):

$$I_{0,95-0,05} = 1,70\frac{dW}{dy}, \quad (119)$$

$$\frac{dy}{dW} = \frac{1,70}{I} \text{ (}I\text{ выражена в мольных долях)}. \quad (120)$$

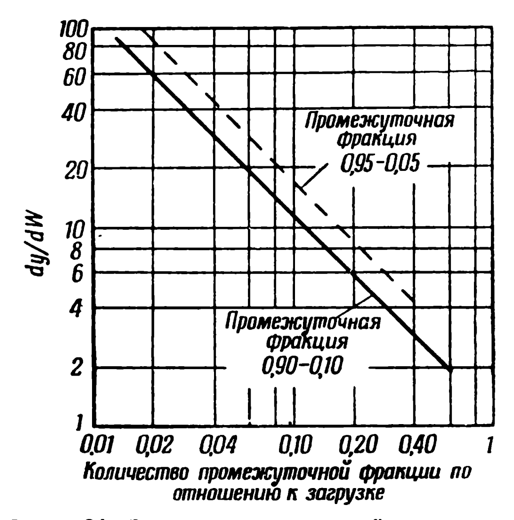



Рис. 84. Экспериментально найденное соотношение между количеством промежуточной фракции $I$ и четкостью разделения $dy/dW$ (по Цуидервегу).

Таким образом, промежуточную фракцию определяют как фракцию дистиллата, содержащую от 10 до 90% или от 5 до 95% нижекипящих компонентов.

В уравнение (116) входит и коэффициент обогащения[1]) $Fr$, определяемый следующим образом с учетом одной теоретической тарелки, соответствующей кубу (см. главу 4.752):

$$Fr = \alpha^{n_{\text{th.}}+1}, \quad (121)$$

$$\lg Fr = (n_{\text{th.}} + 1) \lg \alpha. \quad (122)$$

См. также уравнение (111).

[1]) См. примечание на стр. 126.— *Прим. ред.*

Уравнением (116) пользоваться неудобно, поэтому оно представлено в виде диаграммы (табл. V/4, см. приложение, стр. 582), приспособленной в основном для периодической ректификации. По диаграмме можно определить одну из четырех следующих переменных, если остальные три известны или задаются: $S$ — полюсное расстояние (рассчитывается по величине промежуточной фракции); $n_{th.}$ — число теоретических тарелок; $v$ — флегмовое число; $\frac{H}{W_s}$ — отношение задержки к кубовому остатку (при $y=0,5$).

Из рис. 58 вытекает, что при сравнительно четком разделении или в случае симметричных кривых разгонки относительное количество кубового остатка $W_s$ примерно равно мольной доле вышекипящего компонента в исходной смеси. Поэтому вместо $W_s$ мы можем написать $1-x_B$.

В практике лабораторной ректификации вначале устанавливают полюсное расстояние по желаемой величине промежуточной фракции, а затем определяют задержку в колонке, предусмотренной для использования. Остается определить следующие две переменные: число теоретических тарелок и флегмовое число. Число теоретических тарелок колонки, намеченной для использования, устанавливают опытным путем; необходимо только проверить, достаточна ли эффективность выбранной колонки и какое требуется флегмовое число.

Проанализируем результат графического расчета по методу Мак-Кэба и Тиле для следующего заданного процесса разделения (см. главу 4.71):

$x_B = 40$ мол. %, мольная доля 0,4;
$x_E = 98$ мол. %, мольная доля 0,98;
$n_{th.} = 10$;
$\alpha = 2,42$;
$v = ?$.

Требуется четкое разделение, поэтому промежуточная фракция 90—10 мол.% должна составлять всего 6% (т. е. $I=0,06$) от общей загрузки. Опытным путем было установлено, что соотношение задержка : загрузка равно 1 : 10 (0,1).

Отсюда по уравнениям (115) и (118) находим:

$$S = 0,60 \cdot \frac{1,18}{0,06} = 11,8, \quad (123)$$

по уравнению (122):

$$\lg Fr = (10+1) \lg 2,42 = 4,21, \quad (124)$$

$$W_s = 0,60, \quad H = 0,10, \quad \frac{H}{W_s} = \frac{0,10}{0,60} = 0,167, \quad (125)$$

$$W_s \doteq 1 - x_B.$$

В диаграмме V/4 (см. приложение, стр. 582) величине $\lg Fr=4,2$ соответствует значение $H/W_s=0,167$ на полях I и III. Направление линий отмечено знаком △. От этих точек проводят горизонтальные линии к полям II и IV. На поле II определяют точку пересечения с кривой $S=11,8$ и из этой точки проводят вертикальную линию, пересекающую проведенную из поля III горизонтальную линию в точке $v\cdot(\alpha-1)=37$. Следовательно, ректификацию следует проводить при флегмовом числе

$$v=\frac{37}{1,42}=26 \tag{126}$$

при эффективности выбранной колонки 10 теоретических тарелок.

При сравнении этих результатов с расчетами по методу Мак-Кэба и Тиле (см. главу 4.71) видно, что способ Цуидервега при учете задержки соответствует конечной концентрации $x_B=5$ мол.%.

На диаграмме V/4 (см. приложение, стр. 582) показан также следующий пример (кривая отмечена знаком ●).

$$S=11,0,$$
$$\lg Fr=8,1,$$
$$H/W_s=0,154.$$

Этим, конечно, не исчерпываются расчетные методы определения числа теоретических тарелок. Для идеальных смесей Поль [116] опубликовал методы расчета для периодических и непрерывных режимов работы при бесконечном и конечном флегмовых числах, позволяющие быстро и сравнительно просто определять число теоретических тарелок. Далее следует указать на работу Штаге и Юилфса [49], в которой, подобно книге Роза с сотрудниками [113], дан обзор других точных и приближенных методов расчета.

## 4.8 ТЕОРИЯ НАСАДОЧНОЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОНКИ

### 4.81 Процесс разделения в насадочной колонке

От реальной тарелки в тарельчатой колонне мы подошли к понятию теоретической тарелки. Какие же условия имеют место в насадочных ректификационных колонках, содержащих упорядоченную или неупорядоченную насадку? При наличии противотока жидкой флегмы и паров между кубом и конденсатором в результате одновременно протекающих процессов установления равновесия благодаря диффузии в горизонтальном направлении и смещения равновесия вследствие извне созданного противоточного движения фаз достигается разделение компонентов и обогащение паров нижекипящим компонентом [1]. На рис. 85 схемати-

чески показано различие направлений движения паров и жидкости в насадочных и тарельчатых колонках. Последние работы по определению сопротивления массообмену в жидкой и паровой фазах в насадочных колонках показывают, что повышение количественного соотношения жидкости $F$ и паров $D$ улучшает разделяющую способность колонки, однако при этом ухудшаются условия массообмена на обоих концах концентрационной области [117]. Сопротивление массообмену при ректификации в случае насадки размером порядка 25 *мм* сосредоточено примерно на 75% на стороне пара [117]. Наоборот, Зицман и Штуке [118] приходят к выводу, что для мелкой насадки (кольца из проволочной сетки 4×4 *мм* и шарики из матированного стекла диаметром 4 *мм*) сопротивление паровой фазы ничтожно по сравнению с сопротивлением жидкой фазы.

Рис. 85. Массо- и теплообмен в насадочной колонке (*а*) и в тарельчатой колонке с двумя реальными тарелками(*б*).
↑↓ путь паров и жидкости (идеализировано. —*Ред.*) — → направление обмена.

Итак, для насадочной колонки существенны следующие обстоятельства:

1) создание возможно большей поверхности для массо- и теплообмена;

2) достижение равномерного распределения жидкости по сечению колонки без каналообразования;

3) обеспечение равномерного смачивания отдельных элементов насадки;

4) создание равномерной тонкой пленки на насадке.

Правильным подбором насадки, наиболее подходящей для данного процесса разделения, следует обеспечивать оптимальную поверхность соприкосновения фаз. Каналообразование можно ограничивать, выбирая соотношение диаметра колонки к диаметру элемента насадки, превышающее 10 : 1, применяя аэродинамически выгодную насадку, например седловидную, и подразделяя колонку на царги с перераспределением флегмы по поверхности насадки в нижерасположенной царге.

Часто, несмотря на равномерное распределение жидкости, насадка смачивается неравномерно и пленка образуется тоже неравномерно. Штуке [119] подверг эти вопросы детальному изучению и исследовал, как влияют на неравномерность образования пленки вид насадки, свойства жидкости, нагрузка колонки и давление (а следовательно, и температура) ректификации. Полученные им результаты кратко сводятся к следующему:

1. Смачивание насадки, сопровождающееся каналообразованием, происходит главным образом при малых нагрузках колон-

ки; более значительное количество жидкости распределяется по поверхности насадки относительно лучше.

2. Чем больше плотность жидкости и чем меньше ее вязкость, тем вероятнее каналообразование даже на полностью смоченной насадке (под действием силы тяжести).

3. Чем меньше поверхностное натяжение, тем легче при малых нагрузках смачивается твердое тело.

4. Высокая разделяющая способность, которую следует ожидать при применении мелкой насадки, может быть достигнута только в случае обеспечения практически равномерного смачивания насадки. При более значительных нагрузках колонны отрицательно влияет возрастающая неравномерность пленки жидкости.

5. До сих пор не удалось установить основных закономерностей влияния давления ректификации. Некоторыми исследователями установлено оптимальное давление ректификации, другие же наблюдали отсутствие зависимости эффекта ректификации от давления.

Но этими факторами далеко не исчерпывается сложность процессов, протекающих в насадочной колонке. Еще ранее Крель [120] отметил влияние энергии на поверхности раздела фаз и установил следующие факторы, определяющие процесс ректификации в насадочной колонке:

*1. Свойства смеси, подлежащей ректификации*

Относительная летучесть $\left(\alpha = \frac{P_1}{P_2}\right)$
Тип диаграммы фазового равновесия
Состав смеси
Взаимная растворимость компонентов
Плотность паров и флегмы
Поверхностное натяжение на границе раздела паров и флегмы
Вязкость паров и флегмы
Теплоемкость компонентов
Теплота испарения компонентов
Смачивающая способность

*2. Характеристика колонки*

Диаметр
Рабочая высота слоя насадки
Тип насадки

*3. Характеристика насадки*

Высота, диаметр и толщина стенок элементов насадки
Свойства поверхности
Величина свободного обьема
Конструкционный материал и форма элементов насадки

*1. Факторы, обусловленные режимом работы*

Подача и распределение орошения

Задержка или же отношение $\frac{\text{Задержка}}{\text{Загрузка}} = m$

Рабочее давление

Потеря напора (перепад давления)

Предельная скорость

Из этих данных вытекает, что ректификация в насадочной колонке является настолько сложным процессом, что часто определение влияния отдельных факторов на процесс разделения связано с большими экспериментальными трудностями. В этом, возможно, заключается причина того, почему в литературе по некоторым вопросам имеются часто противоречивые сведения.

### 4.82 Определение числа единиц переноса $n_a$

Количественная оценка процессов, протекающих в насадочной колонне, возможна по указанным причинам лишь полуэмпирическим путем с помощью теории подобия. Чилтон и Кольборн [121] ввели для насадочных колонн понятие числа единиц переноса $n_a$. Оно учитывает тот факт, что в насадочной колонне массо- и теплообмен в отличие от тарельчатой колонны протекают непрерывно в виде бесконечно малых элементарных ступеней разделения. Для теплопередачи движущей силой является разность температур, а для массопередачи — разность парциальных давлений и концентраций распределяемого вещества. Исходя из разности концентраций, соответствующей положению кривой равновесия и рабочей линии, определяют безразмерную величину $n_a$ [59].

Рассмотрим часть диаграммы для графического определения числа теоретических тарелок по методу Мак-Кэба и Тиле (рис. 86). Верхняя линия представляет собой кривую равновесия $a$, нижняя — рабочую линию $b$. В тарельчатой колонне между жидкостью с концентрацией $y_1$, находящейся на любой тарелке, и поднимающимися парами наступает термодинамическое равновесие. Пары, покидающие тарелку, имеют концентрацию $y_1^*$. Этой же концентрацией обладает и жидкость на вышерасположенной тарелке $y_2$. Между тарелками (т. е. между точками $y_1$ и $y_2$) никакого обмена не происходит. Иначе обстоит дело в насадочной колонне, где изменение концентрации в каждом слое между $y_1$ и $y_2$ пропорционально $y^*—y$. Только в случае, когда кривая равновесия и рабочая линия параллельны друг другу (рис. 86, *II*), число единиц переноса $n_a$ совпадает с числом теоретических тарелок $n_{\text{th.}}$, поскольку в рассматриваемой области концентраций разность $y^*—y$ остается постоянной. Такой случай имеет место в идеальных растворах с малой разностью температур кипения, исполь-

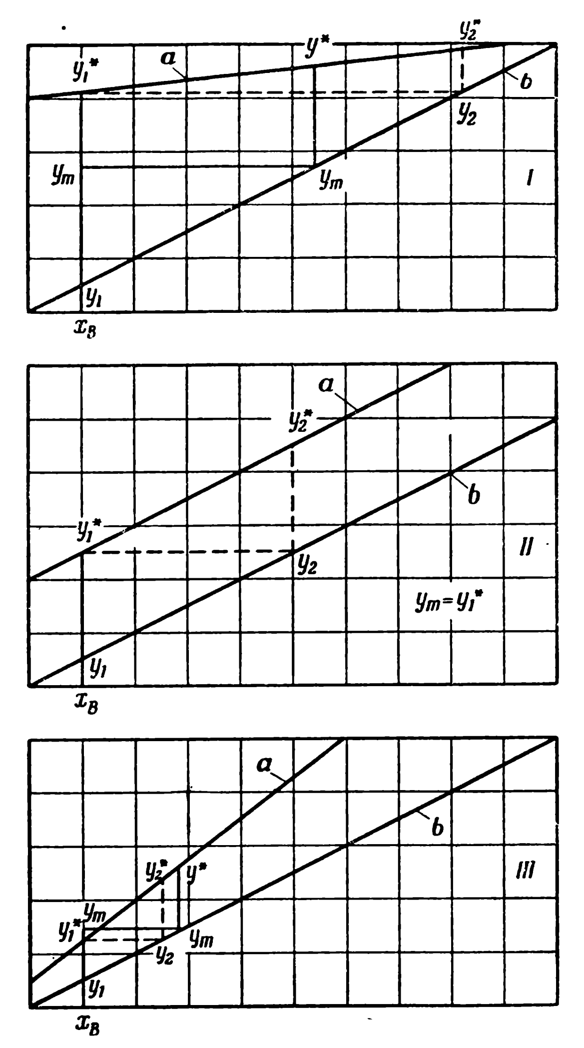



Рис. 86. Графическое определение числа единиц переноса.

*a* — кривая равновесия, приближенно изображенная прямой; *b* — рабочая линия. Случай *I* — рабочая линия проходит круче, чем кривая равновесия; случай *II* — рабочая линия проходит параллельно кривой равновесия; случай *III* — кривая равновесия проходит круче, чем рабочая линия.

зуемых главным образом в качестве эталонных смесей для испытания эффективности. В общем случае число единиц переноса $n_a$ тождественно среднему числу теоретических тарелок, рассчитан-

ному для разности концентраций $y^*-y_m$, которая является средней между значениями $y_1^*-y_1$ и соответствующей разностью концентраций $y$ в конце ступени разделения $y_2^*-y_2$ [49].

Одна теоретическая тарелка $n_{th.}$ вызывает меньшее изменение концентрации, чем высота единицы переноса $n_a$, если кривая равновесия имеет больший наклон, чем рабочая линия (рис. 86, *III*), и наоборот (рис. 86,*I*). На рис. 86 вспомогательная линия при определении числа теоретических тарелок показана пунктиром, а при определении числа единиц переноса — сплошной линией. В случае идеальных и почти идеальных растворов с низкой относительной летучестью заметного расхождения между числом единиц переноса $n_a$ и числом теоретических тарелок $n_{th.}$ нет. Для неидеальных растворов и растворов с высокой относительной летучестью указанная разница может иметь такую величину, что ее необходимо учитывать. Это видно из данных, приведенных в табл. 17 [122].

*Таблица 17*

**Сравнение числа теоретических тарелок $n_{th.}$ с числом единиц переноса $n_a$**

| $\alpha$ | $y_1$, мол.% (соответствует $x_B$) | $y_2$, мол.% (соответствует $x_E$) | $n_a$, по уравнению (134) | $n_{th.}$, по уравнению (108) |
|---|---|---|---|---|
| 1,08 | 10 | 99 | 119,5 | 119,5 |
| 1,08 | 50 | 99 | 61,0 | 59,8 |
| 2,50 | 10 | 99 | 10,7 | 10,0 |
| 2,50 | 50 | 99 | 6,9 | 5,0 |

Из приведенных соотношений можно получить следующие уравнения для расчета числа единиц переноса $n_a$ и числа теоретических тарелок $n_{th.}$ [123]:

$$n_a=\int_{y_1}^{y_2}\frac{dy}{y^*-y}, \qquad (127)$$

$$n_{th.}=\int_{x_B}^{x_E}\frac{dx}{y^*-x}. \qquad (128)$$

Соответственно высоте, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ),

$$h=\frac{\text{Высота колонны}}{n_{th.}}\ \text{см} \qquad (129)$$

(H. E. T. P.—height equivalent to a theoretical plate)

получают высоту единицы переноса (ВЕП) [123]:

$$h_a = \frac{\text{Высота колонны}}{n_a}\ \textit{см}\ (\text{H. T. U. — height of transfer unit})^{1)}. \quad (130)$$

Мац [59] отмечает, что процессы массо- и теплообмена в условиях ректификации протекают не бесконечно медленно в сравнении с установлением термостатического равновесия, а в измеримое время и с конечной скоростью, и предлагает для интеграла (127) выражение:

$$(aH)\cdot(K/w), \quad (131)$$

где $(aH)$ — характеристическая величина для поверхности массообмена, $a$ — поверхность соприкосновения фаз, развиваемая в единице объема аппарата ($м^2/м^3$), $H$ — высота колонны ($м$), $(K/w)$ — коэффициент скорости, $K$ — коэффициент массопередачи ($м/час$), $w$ — скорость пара ($м/сек$).

Исходя из этого выражения, Мац вывел уравнения, по которым можно легко рассчитать число единиц переноса $n_a$ для бесконечного флегмового числа:

$$n_a = \frac{1}{m-1}\ln\frac{1-y_1}{1-y_2} + \frac{m}{m-1}\ln\frac{y_2}{y_1}, \quad (132)$$

где $m$ — тангенс угла наклона, образуемого отрезком дуги кривой равновесия и осью абсцисс, если этот отрезок дуги можно с достаточной точностью рассматривать как прямую линию.

В книге Маца [59] (стр. 230) подробно объяснены примеры расчета как для $v=\infty$, так и для конечного флегмового числа, превышающего величину минимального флегмового числа.

Для идеальных растворов и бесконечного флегмового числа величину $n_a$ можно определить чисто расчетным путем по ступенчатому способу Смоукера [124]:

$$n_a = \frac{2{,}303}{\alpha-1}\cdot\lg\frac{x_E(1-x_B)}{x_B(1-x_E)} + 2{,}303\cdot\lg\frac{1-x_B}{1-x_E}. \quad (133)$$

При конечном флегмовом числе проводить подобный расчет значительно сложней [49].

Чилтон и Кольборн [121] описали приближенный графический метод, сходный со способом Мак-Кэба и Тиле. Он применим для всех растворов, для которых имеется кривая равновесия. Кроме того, в рассматриваемой области концентраций рабочая линия в этом случае не должна проходить слишком близко к кривой равновесия. Задача состоит в том, чтобы найти подходящее среднее значение, совпадающее с величиной обогащения на высоте, соответствующей единице переноса. На диаграмме равновесия нано-

---

1) H.E.T.P. и H.T.U.—обозначения, употребляемые в английской и американской литературе.—*Прим. ред.*

сят обычным порядком рабочую линию $b$ и через точку $x_B$ проводят перпендикулярную линию, пересекающую рабочую линию в точке $y_1$ и кривую равновесия в точке $y_1^*$. На рис. 86 это схематически показано для одного участка диаграммы равновесия, а именно в случае *I* для варианта, когда кривая равновесия $a$ проходит менее круто, чем рабочая линия $b$, в случае *II* — для такого варианта, когда обе линии параллельны, и в случае *III* — когда кривая равновесия $a$ проходит более круто, чем рабочая линия $b$.

В области, нанесенной на приведенной диаграмме, мы рассматриваем, следовательно, кривую равновесия как прямую и могли бы взять среднее логарифмическое для определения среднего значения для $y^* - y_m$, лежащего между $y_1^*$—$y_1$ и $y_2^*$—$y_2$ и соответствующего числу теоретических тарелок, тождественному числу единиц переноса. Для простоты и в грубом приближении находим среднее арифметическое по уравнению:

$$y_m - y_1 = \frac{(y_1^* - y_1) + (y_2^* - y_2)}{2}. \qquad (134)$$

Наносся обычным порядком ступени, как на диаграмме Мак-Кэба и Тиле (пунктирные линии), и подставляя полученные значения в уравнение (134), имеем:

$$\text{Случай } I\text{: } y_m - y_1 = \frac{36+8}{2} = 22. \qquad (135)$$

$$\text{Случай } II\text{: } y_m - y_1 = \frac{20+20}{2} = 20. \qquad (136)$$

$$\text{Случай } III\text{: } y_m - y_1 = \frac{7+11}{2} = 9. \qquad (137)$$

Далее откладывают в каждом из случаев *I*—*III* от точки $y_1$ вверх по вертикали найденные значения $y_m$—$y_1$, определяя точки $y_m$. В случае *I* $y_m$ лежит между $y_1$ и $y_1^*$; в случае *II* $y_m$ совпадает с $y_1^*$, а это означает, как уже упоминалось, что число теоретических тарелок тождественно числу единиц переноса. В случае *III* значение $y_m$ лежит выше $y_1^*$, указывая на то, что одна теоретическая тарелка вызывает меньшее изменение концентрации, чем единица переноса массы, если кривая равновесия проходит круче рабочей линии. Точка $y_m$ является исходной точкой для дальнейшего построения ступеней и соответствует предыдущей точке $y_1$. Построение диаграммы продолжают подобно тому, как это было начато в точке $y_1$, до тех пор, пока не будет достигнута концентрация $x_E$.

Был рассмотрен наиболее простой из графических методов, чтобы нагляднее представить взаимосвязь между числом теоретических тарелок и числом единиц переноса. С другими точными и приближенными методами расчета можно познакомиться в статье Штаге и Юилфса [49].

В этой связи следует указать еще на два метода расчета, которые не зависят от конструкции колонны и могут поэтому применяться как для тарельчатых колонн, так и для колонн с насыпной насадкой и любыми другими видами насадок. Меркель [125] разработал метод, в котором процессы противоточного массообмена представлены на $i\xi$-диаграмме; по ней можно установить измене

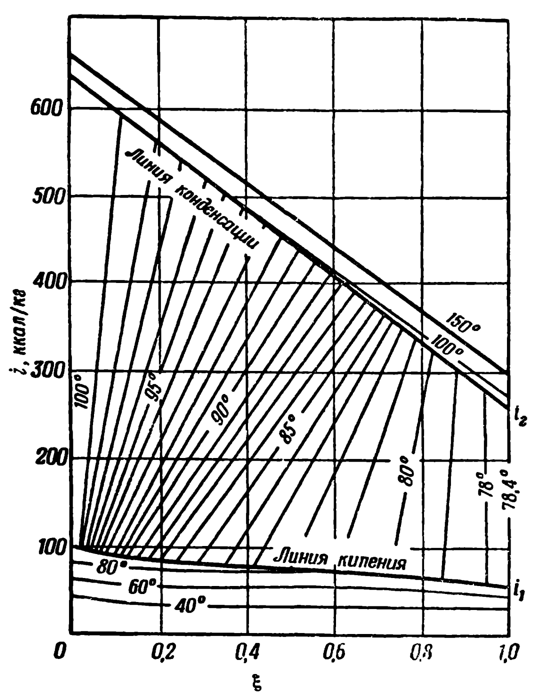



Рис. 87. Диаграмма зависимости теплосодержания от концентрации для системы этиловый спирт — вода при 1,033 *am*.

ние состава и количество жидкости и паров, а также количество подводимого и отводимого тепла (рис. 87). К сожалению, получено лишь ограниченное число диаграмм зависимости теплосодержания от концентрации, поэтому метод пока применяли только для немногих смесей. По затронутому вопросу можно отослать читателя к более поздней литературе [59, 61, 78].

## 4.83 Интенсивность противоточного массообмена и время, необходимое для осуществления процесса ректификации

Задержка является необходимым условием проведения ректификации; от величины задержки зависит также время, потребное для осуществления любого процесса ректификации (см. главу 4.71)

[126]. Если число теоретических тарелок и флегмовое число увеличиваются пропорционально $1/\lg\alpha$, то необходимое время, обусловленное соотношением количеств задержки и загрузки, возрастает в квадрате. Следовательно, необходимое время является однозначной характеристикой сложности того или иного процесса разделения. Если составить отношение

$$\frac{\text{Число теоретических тарелок} \cdot \text{Орошение}}{\text{Задержка}} \qquad (138)$$

для колонн I и II по их эксплуатационным данным, то соотношение времени, необходимого для осуществления одинакового разделения в этих колоннах $t_{I} : t_{II}$, будет соответствовать отношению $J_{II} : J_{I}$ при условии, что все остальные показатели колонн одинаковы. Фактор $J$ выражает интенсивность противоточного массообмена [127]:

$$J = \frac{n_{\text{th.}} \cdot R}{H} \text{ сек.}^{-1} \qquad (139)$$

По своей физической размерности фактор $J$ является обратной величиной времени, т. е. имеет размерность частоты, а также, если ректификацию рассматривать с экономической точки зрения, характеризует стоимость колонны. Фактор интенсивности не зависит от размеров аппаратуры и может быть определен для колонны любого объема, любой высоты и любого поперечного сечения.

В необходимое время входит также пусковой период $t_A$, в течение которого еще нельзя отбирать дистиллат до тех пор, пока не будет достигнуто достаточное обогащение нижекипящим компонентом в верхней части колонны.

Пусковой период рассчитывают по уравнению Вебера [127] следующим образом:

$$t_A \simeq \frac{(n+1)^2}{2J} \, . \qquad (140)$$

Время, необходимое для введения колонны в режим, увеличивается примерно пропорционально квадрату числа теоретических тарелок, т. е. с увеличением высоты колонны. Пусковой период ректификационных колонн до сих пор мало исследовался систематически [113, 128].

Взяв за основу противоточного массообменного устройства модель Куна [3], состоящую из двух плоскопараллельных вертикальных стенок, Вебер [126] рассчитал для эталонной смеси *н*-гептан—метилциклогексан величину фактора интенсивности, исходя из оптимального числа теоретических тарелок 3,54 на 1 *см* и оптимальной скорости пара 0,1525 *см/сек*. В табл. 18 приведены значения, полученные расчетным путем.

Из данных табл. 18 видно, что оптимальное число теоретических тарелок 3,54 на 1 *см* не соответствует оптимальной величине

*Таблица 18*

**Величина фактора интенсивности для эталонной смеси *н*-гептан—метилциклогексан в зависимости от числа теоретических тарелок и скорости пара, рассчитанная для модели противоточного массообменного устройства, предложенной Куном**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $w$ — скорость пара, *см/сек* | 0,1525 | 0,305 | 0,4575 | 0,610 | 1,525 | 7,62 |
| $n_{th.}$ — число теоретических тарелок на 1 *см* | 3,54 | 2,83 | 2,12 | 1,66 | 0,70 | 0,14 |
| $J$ — фактор интенсивности, $10^3$ $сек.^{-1}$ | 260 | 367 | 381 | 375 | 322 | 217 |

фактора интенсивности, равной 381 при числе теоретических тарелок 2,12 на 1 *см* и скорости пара 0,4575 *см/сек*. Далее из табл. 18 следует, что величина фактора интенсивности, достигнув максимального значения 381, вновь падает, но значительно медленнее, чем можно было бы ожидать в связи с сильно уменьшившимся числом теоретических тарелок. Следовательно, для обеспечения высокой интенсивности массообмена нет смысла работать при очень малой скорости пара. При больших нагрузках течение пара становится турбулентным, что оказывает благоприятное действие аналогично увеличению коэффициента диффузии. При повышении нагрузки сверх оптимального значения количество флегмы возрастает, и под действием поднимающегося пара происходит подвисание жидкости в колонне. Задержка $H$ возрастает в степени, превышающей квадрат, ухудшая тем самым интенсивность массообмена.

*Таблица 19*

**Условия ректификации в колонках с насадкой в виде дисков из проволочной сетки при оптимальной производительности, составляющей 2/3 максимальной нагрузки**

| Внутренний диаметр, *мм* | $R$, количество орошения, *г/сек* | $n_{th.}$, число теоретических тарелок, $см^{-1}$ | $H$, задержка, *г/см* | $J$, фактор интенсивности, $10^3 \cdot сек.^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 17,0 | 0,139 | 0,460 | 0,239 | 268 |
| 25,4 | 0,333 | 0,370 | 0,228 | 537 |
| 50,8 | 1,530 | 0,144 | 0,328 | 670 |

Сравнивая в опытах Вебера [126] разделяющую способность колонок с насадкой в виде дисков из проволочной сетки различ-

ного диаметра, работающих с производительностью в 2/3 максимальной нагрузки, можно получить данные, приведенные в табл. 19.

Пересчет этих данных на постоянное число теоретических тарелок и постоянное отношение задержки *H* к загрузке дает следующие значения для заданного разделения (табл. 20).

*Таблица 20*

**Условия ректификации для заданного разделения при постоянном числе теоретических тарелок и постоянном отношении *H* к загрузке**

| Загрузка, *кг* | Диаметр колонки, *мм* | Высота колонки, *м* | Продолжительность ректификации, часы |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 17,0 | 1,0 | 100 |
| 1,18 | 25,4 | 1,24 | 49 |
| 4,40 | 50,8 | 3,20 | 40 |

Последняя колонка является наилучшей, так как она работает наиболее интенсивно.

Чтобы показать порядок величины фактора интенсивности, в табл. 21 приведены еще три значения, полученные Вебером [126].

*Таблица 21*

**Максимальная интенсивность различных колонок**

| Тип колонки | Максимальная интенсивность при производительности в 2/3 максимальной нагрузки, сек.$^{-1}$ |
|---|---|
| Насадочная колонка с насадкой в виде стеклянных спиралей диаметром 0,3 *см* . . . . . | $165 \cdot 10^{-3}$ |
| Насадочная колонка с матированными кольцами Рашига 2,4 × 2,4 *мм* . . . . . . . . . . . | $370 \cdot 10^{-3}$ |
| Тарельчатая колонка Бруна . . . . . . . . . | $140 \cdot 10^{-3}$ |

Отсюда следует, что фактор интенсивности является характеристикой, которую легко рассчитать и можно использовать для сравнения колонн различного типа, поскольку этот фактор представляет собой величину, которую можно определить даже для весьма сложных процессов ректификации.

К аналогичным результатам пришел опытным путем Коллинг [129], исследовавший производительность различных видов насадок. Он сформулировал определение производительности как

*Таблица 22*

**Условия ректификации при получении дистиллата, содержащего 90 мол.% н-гептана**

| Флегмовое число, $v$ | Число теоретических тарелок на 1 *м*, $n_{th}$. | Нагрузка, *мл/см² · час* | Отбор дистиллата, *мл/час* |
|---|---|---|---|
| 25 | 61 | 50 | 14 |
| 50 | 36 | 230 | 30 |

количества дистиллата определенной чистоты, полученного за единицу времени. На рис. 88 показана зависимость чистоты дистиллата от числа теоретических тарелок и флегмового числа для смеси 50 мол.% *н*-гептана и 50 мол.% метилциклогексана. Если

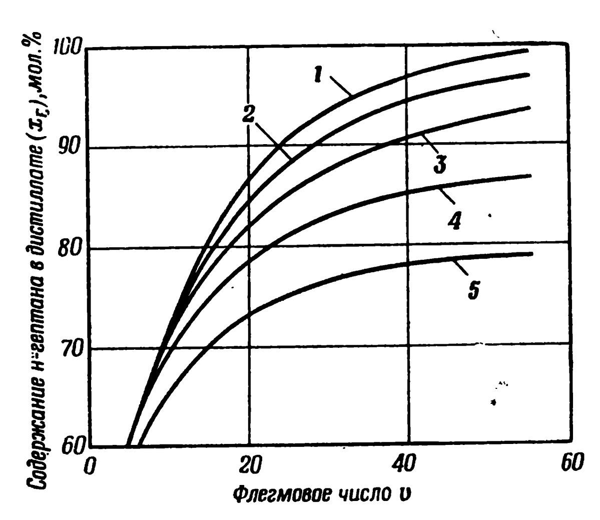



Рис. 88. Зависимость чистоты дистиллата от числа теоретических тарелок и флегмового числа.

*1* — при 60 теоретических тарелках;
*2* — « 50 « «
*3* — « 40 « «
*4* — « 30 « «
*5* — « 20 « «

хотят получить дистиллат с концентрацией 90 мол.%, то можно работать в условиях, указанных в табл. 22.

Итак, можно получить вдвое больше дистиллата той же чистоты, если увеличить в 4,6 раза нагрузку и в два раза повысить флегмовое число.

Если же исходить из постоянного отбора дистиллата, то можно получить данные, приведенные на рис. 89 (табл. 23).

*Таблица 23*

**Условия ректификации при постоянном отборе дистиллата 40 *мл/час***

| Флегмовое число, $v$ | Нагрузка, *мл/см²·час* | Концентрация дистиллата, мол.% | Отбор дистиллата, *мл/час* |
|---|---|---|---|
| 10 | 70 | 71,5 | 40 |
| 15 | 100 | 78,5 | 40 |
| 25 | 160 | 84,5 | 40 |
| 50 | 300 | 88,0 | 40 |

Как показали данные по интенсивности массообмена, необходимо пересмотреть существовавшее до сих пор мнение о том, что

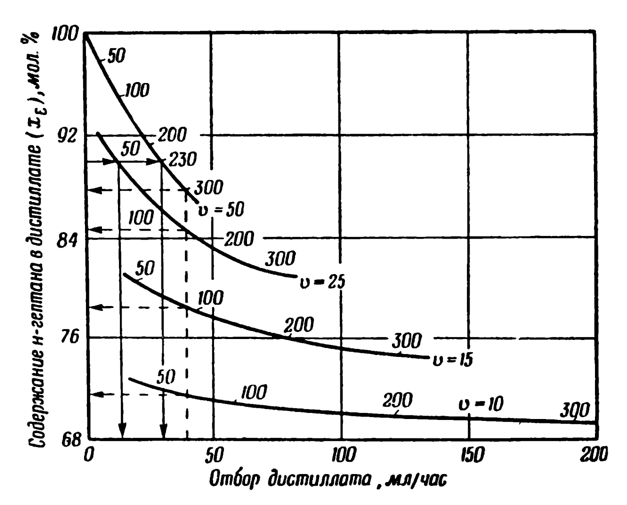



Рис. 89. Зависимость чистоты дистиллата (для различных флегмовых чисел $v$) от отбора дистиллата. $x_B$ = 50 мол.% *н*-гептана + 50 мол. % метилциклогексана. Цифры на кривых — нагрузка (*мл/см²·час*).

скорость пара, а следовательно, и нагрузку колонны следует поддерживать на минимальном уровне для достижения максимальной разделяющей способности. Чем выше нагрузка колонны, тем лучше результаты при равном отборе дистиллата; следует также помнить о том факте, что бóльшие количества жидкости относительно лучше распределяются по насадке и при этом достигается лучшее ее смачивание. Это действительно до определенного предела, после чего разделяющая способность снова падает. Эта взаимосвязь становится очень наглядной, если на диаграмме

нанести для насадочной колонны высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), в зависимости от скорости пара [78]. Так, для колец Рашига диаметром 25 *мм* получается (рис. 90) одинаковая ВЭТТ при скоростях пара 0,2 и 1,0 *м/сек*, что соответствует пятикратному изменению нагрузки. Седловидная насад-

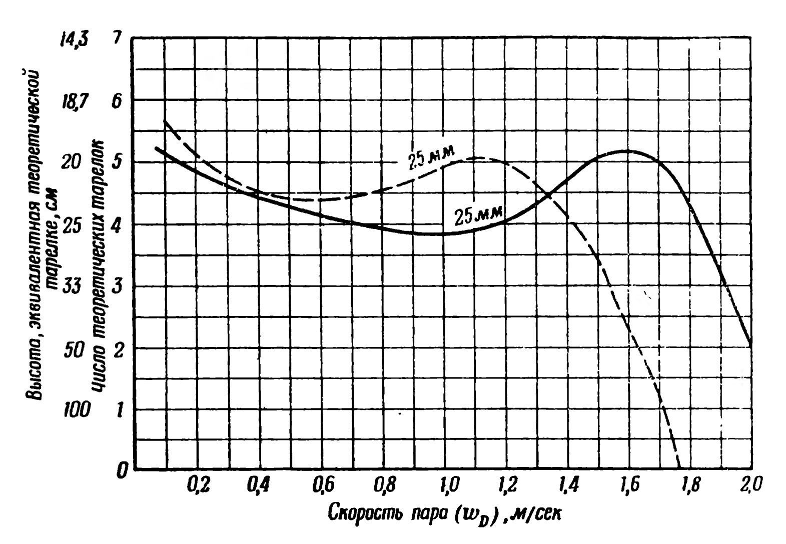



Рис. 90. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости пара при применении колец Рашига и седловидной насадки размером 25 *мм*.

— — — — кольца Рашига; ——— седловидная насадка.

ка обладает минимальной ВЭТТ при 0,08 и 1,6 *м/сек*. Как видно из диаграммы, работать в указанном интервале скоростей пара нецелесообразно, поскольку в этом случае разделяющая способность колонны падает.

## 4.9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК И ЧИСЛА ЕДИНИЦ ПЕРЕНОСА ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ И НЕПРЕРЫВНОМ ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Под многокомпонентной смесью понимают смесь жидкостей с числом компонентов выше двух; при этом различают смеси с определенным числом компонентов и сложные смеси, состоящие из очень большого числа компонентов, часто с весьма близкими температурами кипения. Такими сложными смесями являются, например, нефти и бензины. Для подобных смесей обычно определяют лишь кривую разгонки. В зависимости от требуемой степени точности применяют прибор Энглера (см. главу 7.2)

или какую-либо эффективную колонку, с помощью которой легче выделить фракции с одинаковыми температурами кипения.

Для тройной смеси условия ректификации можно определить с помощью треугольной системы координат [58—60, 78]. В тех случаях, когда теплоемкости и скрытые теплоты испарения компонентов сильно отличаются друг от друга или же перепад температуры в колонне превышает 25—30°, целесообразнее применять метод Орличека—Заттлера—Дорнбахера [130], чем способы Хаузена [131] и Киршбаума [132] или приближенные методы Тормана [58] и Бонилла [133]. Как отмечают Хазе и Ланг [134], линии ректификации тройных смесей позволяют объяснять явления, наблюдаемые в сложных тройных смесях, но до сих пор не обнаруженные для двойных смесей. Корт [135] приводит расчетный метод для определения минимального флегмового числа при непрерывной ректификации трех- и четырехкомпонентных идеальных и азеотропных смесей.

Хаузену [136] удалось решить дифференциальное уравнение для случая идеальной тройной смеси; Вик и Тийссен [137] разработали приближенный графический метод, рассматривающий многокомпонентные смеси как двойные смеси. На эту возможность указывал еще ранее Львов [138], который в фундаментальной теоретической работе рассматривал процесс ректификации любой многокомпонентной смеси как состоящий из отдельных параллельно протекающих процессов разделения двойных смесей. Важно, следовательно, выбрать такую двойную смесь, которая состояла бы из наиболее трудно разделяемых «ключевых компонентов» (т. е. имела бы минимальное значение $\alpha$), и в основу расчета положить кривую равновесия для этой смеси. Для лабораторной практики этот способ рассуждения является самым рациональным для идеальных смесей, тем более что приближенные расчеты можно подвергнуть проверке путем сравнительно простой опытной разгонки.

При периодическом режиме работы вследствие непрерывного изменения концентрации кубовой жидкости всегда будут протекать параллельные процессы разделения. Предположим, что имеется смесь с пятью компонентами $a$—$e$, температуры кипения которых возрастают от $a$ к $e$, и что каждые два соседних компонента будут иметь следующую относительную летучесть:

| Смесь | Относительная летучесть |
|---|---|
| $a$—$b$ | 2,1 |
| $b$—$c$ | 3,2 |
| $c$—$d$ | 3,6 |
| $d$—$e$ | 1,2 |

По Львову для расчета пришлось бы взять кривую равновесия $\alpha=1{,}2$.

Но в действительности играют также роль количественные соотношения соседних компонентов и отношение задержки к количеству данного компонента в кубовой жидкости. Предположим, задержка равна 150 *мл*, а загрузка — 500 *мл*, которая складывается из следующих количеств каждого компонента:

| Компонент | Соотношение компонент : задержка |
|---|---|
| $a=150$ *мл* | 1 : 1 |
| $b=50$ *мл* | 0,33 : 1 |
| $c=100$ *мл* | 0,66 : 1 |
| $d=150$ *мл* | 1 : 1 |
| $e=50$ *мл* | 0,33 : 1 |

В начале разгонки бо́льшая часть компонента *a* и небольшая часть компонента *b* будут находиться в колонке в парообразном и жидком состояниях. После отбора большей части компонента *a* в колонке будут содержаться незначительные количества компонента *a*, бо́льшая часть компонентов *b* и *c* и небольшое количество компонента *d*. После того как компонент *b* тоже почти полностью извлекается в виде дистиллата, в колонне можно будет обнаружить остатки компонента *b*, все количество компонента *c* и часть компонента *d*, а после отбора компонента *c* разделению подлежат только компоненты *d* и *e*.

Поэтому следует за основу расчета взять следующие значения, поскольку разделению подлежат комбинации компонентов *a*—*b*—*c*, *b*—*c*—*d* и *d*—*e*:

| | Относительная летучесть α |
|---|---|
| *a*—*b* | 2,1 |
| *b*—*c* | 2,1 |
| *c*—*d* | 3,2 |
| *d*—*e* | 1,2 |

Обычным порядком рассчитывают число теоретических тарелок или число единиц переноса, а также другие параметры процесса разгонки и проводят разделение при максимальных вычисленных значениях.

Непрерывный режим работы имеет то преимущество, что условия ректификации остаются постоянными. Кроме того, здесь имеется возможность в качестве дистиллата или кубового отхода получать как отдельные компоненты, так и несколько компонентов вместе. Если требуется получить *x* фракций, то для осуществления разделения необходимо иметь $x-1$ колонн. Возьмем в качестве примера смесь жирных кислот $C_4$—$C_8$, получаемых в качестве предгона; их кривая разгонки приведена на рис. 91 [139]. Для непрерывного метода их разделения на фракции по числу атомов углерода потребовалось бы, следовательно, четыре колонны. Как показывает опыт, обычно отдельные фракции стараются отбирать

по возможности в виде головного продукта. В этом случае получается прозрачный светлый дистиллат (рис. 92). Однако можно вести процесс и по схеме, изображенной на рис. 93.

Вначале рассмотрим колонну *IV* на рис. 92. Здесь происходит разделение двойной смеси $C_7/C_8$, поэтому расчет условий ректификации весьма прост. В колонну *III* вводят тройную смесь; при

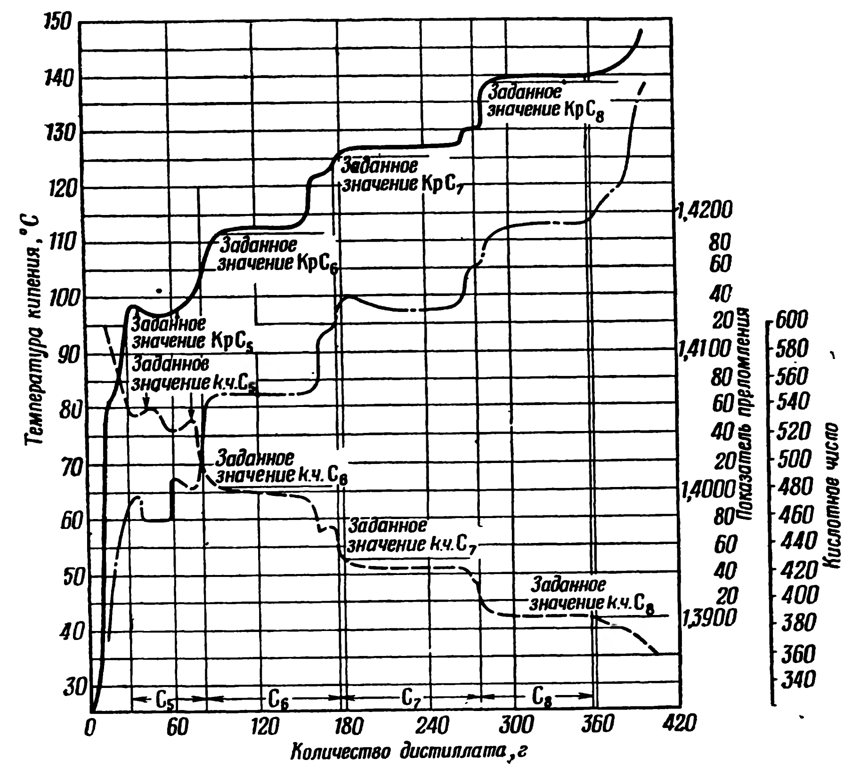



Рис. 91. Четкая ректификация смеси жирных кислот $C_4$—$C_8$ нормального строения при давлении 20 *мм* рт. ст.

—— температура кипения при 20 *мм* рт. ст.; —·— · показатель преломления $n_D^{50}$; — — — — кислотное число (к. ч.).

этом получают дистиллат с одним компонентом и кубовый отход, состоящий из двух компонентов. В этом случае сравнивают кривые равновесия смесей $C_6/C_7$ и $C_7/C_8$ и выбирают из них для расчетов кривую равновесия, соответствующую более низкому значению $\alpha$. В колонну *II* поступает смесь из четырех компонентов. Вновь определяют значения $\alpha$ для отдельных двойных смесей $C_5/C_6$, $C_6/C_7$ и $C_7/C_8$ и в основу расчетов берут кривую равновесия, соответствующую самому низкому значению $\alpha$. При этом следует,

правда, учитывать, что компоненты $C_7$ и $C_8$ практически не участвуют в разделении в парообразном состоянии. Эти компоненты скорее целесообразно рассматривать как своего рода вытесняю-

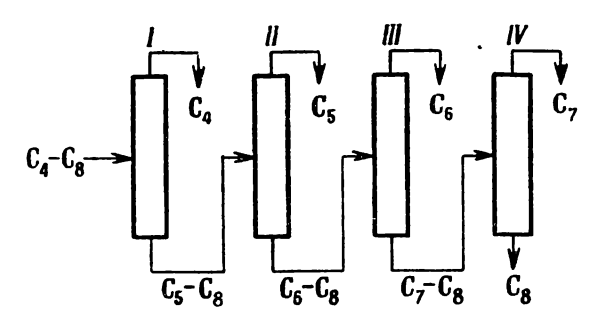



Рис. 92. Схема ректификационной установки для непрерывного разделения смеси жирных кислот $C_4$—$C_8$ нормального строения.

Получение фракций $C_4$—$C_7$ в качестве дистиллата и фракции $C_8$ в качестве кубового отхода.

щую жидкость. В связи с этим следует вносить поправку в значение $\alpha$ с учетом ожидаемой температуры куба, летучести компонентов и состава кубового отхода. Если температура куба сравни-

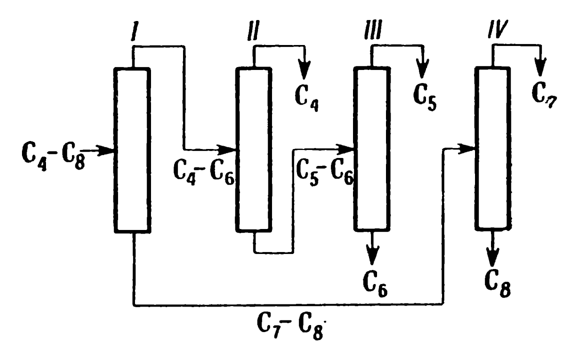



Рис. 93. Схема ректификационной установки для непрерывного разделения смеси жирных кислот $C_4$—$C_8$ нормального строения.

Получение фракций $C_4$, $C_5$ и $C_7$ в качестве дистиллата и фракций $C_6$ и $C_8$ в качестве кубового отхода.

тельно высокая, то из трех указанных смесей выбирают смесь с самым низким значением $\alpha$. Если же, наоборот, температура куба сравнительно низкая, то достаточно взять за основу самое низкое значение $\alpha$ двух первых из названных смесей. Принимая во внимание задержку и тот факт, что компонент $C_5$ имеется в незна-

чительном количестве, иногда необходимо исходить при расчете из смеси $C_6/C_7$, а остаток рассматривать как вытесняющую жидкость. Аналогичные условия имеют место в колонне *I*. В этом случае температура куба будет довольно высокой по сравнению с верхом колонны, поэтому следует брать самое низкое значение $\alpha$ для смесей $C_4/C_5$ и $C_5/C_6$.

В случае гомологических рядов, как это имеет место в рассмотренном примере, величина $\alpha$ падает с увеличением числа атомов углерода в молекуле компонентов смеси; разделение будет, следовательно, более сложным с повышением молекулярного веса компонентов (табл. 24).

*Таблица 24*

**Средние значения $\alpha$ смесей жирных кислот $C_4 - C_8$ нормального строения при давлении 20 *мм* рт. ст.**

| Смесь | $\frac{P_1}{P_2}=\alpha$ |
|---|---|
| $C_4-C_5$ | 2,66 |
| $C_5-C_6$ | 2,50 |
| $C_6-C_7$ | 2,10 |
| $C_7-C_8$ | 2,13 |

Иногда приходится в качестве дистиллата и кубового отхода отбирать смесь различных компонентов, как, например, показано на рис. 93 для колонны *I*. При этом получают в качестве дистиллата фракцию $C_4/C_6$, а в качестве кубового отхода фракцию $C_7/C_8$; граница раздела лежит, следовательно, между $C_6$ и $C_7$. Для обогащения смеси до 95 мол.% ($x_E$) при непрерывном режиме работы поступают следующим образом: выбирают кривые равновесия двух крайних пар компонентов, т. е. $C_4/C_5$ и $C_7/C_8$ и рассчитывают число теоретических тарелок и условия ректификации, после чего берут среднее значение из двух полученных величин. С таким же успехом можно взять за основу кривую равновесия $C_6/C_7$, поскольку по количеству фракция $C_4/C_6$ будет преобладать, а фракция $C_8$ почти не участвует в разделении[1]).

Существует также ряд других чисто расчетных методов для идеальных многокомпонентных смесей; весьма обстоятельный обзор по данному вопросу составлен Торманом [140]. Следует особо указать на приближенный метод Кольборна [141] и на точный способ Ундервуда [142] для определения минимального флегмового числа. Простой приближенный способ определения минимального числа теоретических тарелок при $v=\infty$ разработан Фенске [143], который с целью упрощения рассматривает многокомпонентную смесь как двойную систему. Для упрощения условно принимают, что следующие друг за другом по температуре кипения ключевые компоненты преобладают в смеси, а разности в температурах кипения отдельных компонентов имеют одинаковый порядок величин. Если обозначить через $x_N$ содержание нижекипящего ключевого компонента, количество которого в кубовом

[1]) Второй метод расчета является более точным.— *Прим. ред.*

отходе ограничено, и через $x_O$—содержание вышекипящего ключевого компонента, количество которого ограничено в дистиллате, и обозначить составы дистиллата и кубового отхода через $E$ и $W$, то можно получить уравнение Ундервуда — Фенске для расчета минимального числа теоретических тарелок:

$$n_{\text{мин.}} = \frac{\lg (x_{NE}/x_{OE})\,(x_{OW}/x_{NW})}{\lg \alpha_{NO}}, \qquad (141)$$

где $\alpha_{NO}$—относительная летучесть обоих ключевых компонентов. Точный метод расчета минимального числа теоретических тарелок разработан Харбертом [144], который летучести отдельных компонентов относит к давлению паров наиболее летучего компонента.

Все методы расчета базируются на закономерностях идеальных растворов. Если же приходится иметь дело с неидеальными смесями, то целесообразно производить ориентировочный расчет с последующим уточнением условий ректификации при помощи периодической или непрерывной опытной разгонки.

Для точного расчета ректификации неидеальных смесей приходится производить бесконечное количество отдельных вычислений, чтобы учесть условия, изменяющиеся от тарелки к тарелке. В связи с этим в настоящее время стали внедрять для расчета процессов ректификации электронные счетно-решающие машины. С их помощью удается осуществлять расчеты с постепенным приближением до совпадения с экспериментальными результатами или заданными условиями [145].

## 4.10 ИСПЫТАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТАРЕЛЬЧАТЫХ И НАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК

До сих пор были рассмотрены лишь методы определения числа теоретических тарелок или единиц переноса, необходимых для осуществления конкретного процесса ректификации. Задача испытания эффективности колонки с помощью эталонной смеси состоит в том, чтобы установить, какому числу теоретических тарелок или единиц переноса эквивалентна данная колонка. Для этой цели в куб загружают эталонную смесь известного состава и доводят ее до кипения. Как правило, испытание проводят с бесконечным флегмовым числом, т. е. без отбора дистиллата, поскольку эти условия наиболее легко воспроизводимы. Во время ректификации отбирают из головной части колонки и из куба пробы по каплям, благодаря чему стационарный режим в колонке не нарушается. Анализ пробы показывает достигнутое обогащение от концентрации жидкости в кубе до концентрации дистиллата.

При определении числа теоретических тарелок тарельчатой колонки обычно устанавливают, что число теоретических тарелок

меньше числа реальных тарелок. Это означает, что реальная тарелка работает не идеально; поэтому определяют отношение найденного числа теоретических тарелок к числу реальных тарелок как среднее относительное обогащение (по Киршбауму, как средняя величина коэффициента полезного действия) [78]:

$$s_m = \frac{n_{\text{th.}}}{n}, \tag{142}$$

где $s_m$—среднее относительное обогащение[1]), $n_{\text{th.}}$— число теоретических тарелок, $n$ — число реальных тарелок.

Для насадочной колонки определяют высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$h = \frac{\text{Высота колонки}}{n_{\text{th.}}} \text{ см.} \tag{143}$$

Если высота, эквивалентная теоретической тарелке, тождественна расстоянию между соседними реальными тарелками, то это свидетельствует об идеальной работе реальной тарелки. В насадочной колонке высота ступени разделения соответствует высоте, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ).

Число теоретических тарелок, установленное при испытании эффективности колонки, основывается на кривой равновесия эталонной смеси и на соблюдаемых условиях ректификации; кроме того, оно зависит от размеров колонки. Если завод-изготовитель приводит для колонки только число теоретических тарелок без всяких других данных, то один этот показатель никакой ценности не представляет. Лишь после получения указанных ниже дополнительных сведений можно сделать заключение о разделяющей способности колонки и воспроизвести результаты испытания эффективности [146] (табл. 25).

## 4.101 Диаметр колонки

Согласно измерениям Мерча [147], при постоянном размере насадки высота, эквивалентная теоретической тарелке, возрастает с увеличением диаметра колонки. Влияние диаметра значительно уменьшается в случае применения насадки из проволочной сетки (типа Стедмана и МакМагона) по сравнению, например, с кольцами Рашига или седловидной насадкой. Следует отметить, что в том случае, когда отношение диаметра насадки к диаметру колонны ниже значения 1 : 8÷1 : 10, диаметр колонки уже не влияет на высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

---

[1]) Средний к. п. д. тарелки (см. также примечание на стр. 555). — *Прим. ред.*

*Таблица 25*

**Необходимые характеристики колонок (в дополнение к числу теоретических тарелок)**

| № п/п | Глава | Для насадочных колонок | Для тарельчатых колонок | Для колонок с другими видами насадок |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.101 | Диаметр колонки, *мм* | № 1 и № 3—7, как для насадочных колонок | № 1 и № 3—7, как для насадочных колонок |
| 2 | 4.102 | Высота ректифицирующей части (слой насадки) | №2. Высота ректифицирующей части (*мм*) равна высоте рабочей части колонки | №2. Высота ректифицирующей части (*мм*) равна высоте рабочей части колонки |
| 3 | 4.103 | Эталонная смесь (состав исходной смеси в кубе, мол.%) | №8. Расстояние между тарелками | №8. Указание режима работы и соответствующих параметров, например числа оборотов во вращающихся колонках |
| 4 | 4.104 | Флегмовое число и плотность орошения, $\frac{мл}{см^2 \cdot час}$ (в расчете на свободное поперечное сечение) | №9. Размеры реальных тарелок | №9. Размеры внутреннего массообменного устройства |
| 5 | 4.105 | Величина задержки | | |
| 6 | 4.106 | Рабочее давление, *мм* рт. ст. | | |
| 7 | 4.107 | Нагрузка (*мл/час*) или скорость пара (*м/сек*) | | |
| 8 | 7.8 | Форма насадки, конструкционный материал насадки (характер поверхности), размер насадки (высота, диаметр, толщина стенок), эффективная поверхность насадки | | |

## 4.102 Высота ректифицирующей части колонки и засыпка насадки

Под ректифицирующей частью колонки понимают ту часть колонки любой конструкции, где происходит разделение. В насадочных колонках она представляет собой, следовательно, высоту слоя насадки. Вследствие каналообразования и растекания жидкости к стенкам, ректифицирующую часть колонки следует подразделять на царги, иначе не будет обеспечен противоточный массообмен в нижней части колонки.

Соответствующие исследования промышленных колонн проведены Киршбаумом [148]: из результатов следует, что число теоретических тарелок не растет пропорционально высоте слоя насадки. Эта зависимость для лабораторных колонок была подробно изучена Казанским [149]. Им было, например, установлено, что эффективность не разделенной на царги колонки высотой 149 *см* при определенных условиях соответствует 18 теоретическим тарелкам, а при подразделении ее на три царги число теоретических тарелок возрастает до 24. Более поздние работы Бушмакина и Лызловой [150] подтверждают эти измерения. Применяя в качестве насадки спирали из константановой проволоки диаметром 1,8 *мм*, они установили, что оптимальная эффективность колонки достигается в случае сбора и перераспределения флегмы через каждые 25 *см* высоты слоя насадки. С увеличением числа царг от нуля до оптимума каждое перераспределительное устройство (царга) повышает эффективность колонки на 1,5 теоретических тарелки. В лабораторных колонках целесообразно по крайней мере через каждые 500—600 *мм* высоты собирать флегму в нижней части царги и затем вновь распределять ее на насадке нижерасположенной царги.

Для выяснения вопроса о целесообразности применения царг для обеспечения лучшего распределения флегмы автором были также проведены испытания колонки с фарфоровой седловидной насадкой 4×4 *мм* при $v=\infty$. При этом высота ректифицирующей части колонки составляла 450 *мм* и 900 *мм*; в одном случае проводили опыты в колонках, имевших высоту 450 и 900 *мм*, а в другом случае в колонке, разделенной на две царги высотой по 450 *мм*. Диаметр колонки 30 *мм*. Результаты опытов приведены в табл. 26.

Эти измерения проливают свет на следующие факторы, до сих пор мало учитывавшиеся в лабораторной практике.

1. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, зависит при равных нагрузках колонки и от высоты ректифицирующей части.

2. Деление колонки на царги при малых нагрузках мало эффективно, при больших же нагрузках эффективность разделения увеличивается.

*Таблица 26*

**Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от высоты ректифицирующей части колонки и числа царг**

Эталонная смесь: бензол — четыреххлористый углерод; загрузка 300 *мл* смеси, содержащей 40 мол.% бензола; давление — атмосферное

| Нагрузка, *мл/час* | ВЭТТ, *см* | | |
|---|---|---|---|
| | высота ректифицирующей части 450 *мм* | высота ректифицирующей части 900 *мм*, 1 царга | высота ректифицирующей части 900 *мм*, 2 царги |
| 200 | 4,73 | 6,93 | 6,93 |
| 600 | 6,00 | 11,25 | 7,83 |

Общая поверхность насыпной насадки в ректифицирующей части колонки, а также и необходимая плотность орошения зависят от вида этой насадки [151]. Для обеспечения неупорядоченного распределения насадки Майлс с сотрудниками [152] наполняли колонку минеральным маслом и бросали в него насадку по одному элементу. Проще царги заполнять так: в каждую из них постепенно опускать по три-четыре элемента насадки, непрерывно постукивая по стенке колонки деревянной палочкой. Мелкую насадку можно быстро загружать в колонку с помощью приспособления (рис. 94), описанного Алленби и Л'Эрё [153]; по этому способу каждый элемент насадки попадает в колонку отдельно, благодаря чему обеспечивается неупорядоченное ее расположение. Насадку укладывают на дно куба слоем примерно в 1 *см*. Через трубку *а* с помощью газодувки или воздухопровода, присоединенного к выхлопному патрубку вакуум-насоса, вдувают воздух. Вследствие этого насадка поднимается вверх и начинает вращаться. Выступ *б* тормозит вращение элементов насадки, и через отверстие в корковой пробке *в* каждый раз выскакивает один элемент насадки, который попадает через соединительную трубку в колонку.

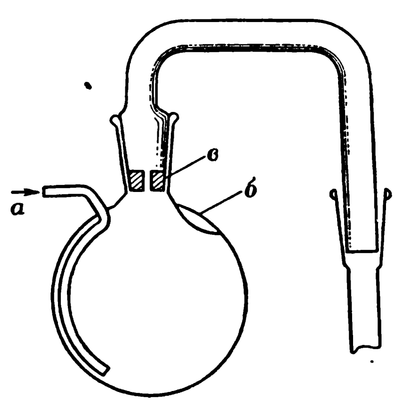



Рис. 94. Устройство Алленби и Л'Эрё для неупорядоченной засыпки мелкой насадки в колонку.

В тарельчатых колонках и в колонках с иными видами насадки ректифицирующая часть колонки соответствует рабочей высоте,

т. е. в тарельчатых колонках — расстоянию от нижнего края нижней тарелки до нижнего края верхней тарелки плюс одно расстояние между двумя тарелками. В колонках с другими видами насадок в качестве высоты ректифицирующей части указывают общую высоту массообменного устройства; например, в колоннах с вращающимся устройством указывают высоту ротора.

### 4.103 Эталонная смесь и состав загрузки

Каждую колонку правильно было бы испытывать на той смеси, которая в ней должна разделяться. Для целей сравнения и часто ввиду отсутствия соответствующих достаточно чистых веществ можно ограничиться применением эталонных смесей, отвечающих определенным требованиям. В первую очередь смесь необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы трудность разделения ее компонентов соответствовала предполагаемой эффективности колонки. Например, эталонную смесь с низким значением $\alpha$ можно использовать как в колонках с большим, так и в колонках с малым числом теоретических тарелок, а эталонную смесь с высоким значением $\alpha$ можно применять только в колонках с небольшим числом теоретических тарелок. Хальденвангер [154] сформулировал следуюшие требования к эталонным смесям.

1. Смесь по своим свойствам должна приближаться к идеальному раствору, т. е. практически точно подчиняться закону Рауля и обладать относительной летучестью компонентов, остающейся для всех концентраций постоянной.

2. Равновесие пар—жидкость для этой смеси должно быть известно или легко поддаваться расчету[1]).

3. Смесь должна состоять только из двух компонентов во избежание трудностей при измерениях и расчетах.

4. Относительная летучесть компонентов смеси должна быть такой, чтобы в испытуемой колонке достигалось достаточное, но не слишком полное разделение.

5. Температуры кипения смеси должны лежать в пределах, в которых теплоизоляция колонки не будет создавать осложнений.

6. Компоненты смеси должны быть устойчивыми в условиях ректификации.

7. Компоненты или их смеси не должны разрушать конструкционные материалы колонки.

8. Исходные вещества должны быть легко доступными.

9. Исходные вещества не должны содержать посторонних примесей и их чистота должна поддаваться проверке.

---

[1]) Последнее требование автоматически выполняется, если соблюдается первое требование и известны кривые давления паров чистых компонентов смеси.— *Прим. ред.*

*Таблица 27*

**Температуры кипения, пределы применимости и относительная летучесть некоторых двойных смесей по данным Хальденвангера [154]**

$t_A$, $t_B$ — температуры кипения веществ $A$ и $B$ при атмосферном давлении (°C);
$\Delta t = t_B - t_A$ — разность температур кипения компонентов смеси;
$n_{\text{макс.}}$ $(v=\infty)$ — рекомендуемая область применения при бесконечном флегмовом числе;
$\alpha = \frac{P_1}{P_2}$ — относительная летучесть компонентов.

| Двойная смесь | Температура кипения, С° | | | $n_{\text{макс.}}$ при $v=\infty$ | $\alpha$ | $n_D^{20}$ | | $\Delta n_D^{20}$ | Табл. VI/4 (см. приложение) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_A$ | $t_B$ | $\Delta t$ | | | A | B | | |
| Бензол — толуол | 80,2 | 111 | 31,2 | — | — | 1,50122 | 1,49647 | 0,0048 | |
| Этиловый спирт — вода | 78 | 100 | 22 | — | — | 1,36048 | 1,33299 | 0,0275 | |
| н-Гексан — бензол | 69 | 80,2 | 11,2 | — | — | 1,37458 | 1,50122 | 0,1266 | |
| Толуол — н-октан | 110,6 | 125,4 | 14,8 | — | (2,28) | 1,49647 | 1,39748 | 0,0990 | 4 |
| н-Гептан — толуол | 98,4 | 110,6 | 12,2 | — | (2,20) | 1,4776 | 1,49647 | 0,0189 | 5 |
| 2,2,4-Триметилпентан — н-октан | 99,20 | 125,4 | 26,2 | — | (2,17) | — | 1,39718 | — | |
| Циклогексан — н-гептан | 80,8 | 98,4 | 17,6 | 6 | (1,82) | 1,42635 | 1,38764 | 0,0387 | |
| Бензол — н-гептан | 80,2 | 98,4 | 18,2 | 7 | (1,77) | 1,50122 | 1,38764 | 0,1136 | 2 |
| Метиловый спирт — этиловый спирт | 65 | 78 | 13 | 7 | (1,7) | 1,3289 | 1,36048 | 0,0316 | |
| Трихлорэтилен — н-гептан | 86,9 | 98,4 | 11,5 | 9 | (1,51) | 1,4776 | 1,38764 | 0,0900 | 3 |
| Метилциклогексан — толуол | 100,9 | 110,6 | 9,7 | 13 | (1,33) | 1,4230 | 1,49647 | 0,0735 | 7 |
| Бензол — трихлорэтилен | 80,2 | 86,9 | 6,7 | 17 | (1,24) | 1,50122 | 1,4776 | 0,0236 | 6 |
| Циклогексан — трихлорэтилен | 80,8 | 86,9 | 6,1 | 17 | (1,23) | 1,42635 | 1,4776 | 0,0513 | |
| Бензол — дихлорэтан | 80,2 | 83,4 | 3,2 | 35 | (1,11) | 1,50122 | 1,44439 | 0,0568 | 8 |
| н-Гексиловый спирт — циклогексан | 157 | 156,5 | 0,5 | 35 | (1,11) | 1,4191 | 1,42635 | 0,0073 | |
| Четыреххлористый углерод — бензол | 76,8 | 80,2 | 3,4 | 35 | (1,11) | 1,4595 | 1,50122 | 0,0417 | 9 |
| 2-Метилбутанол — 3-метилбутанол*) | 129,5 | 132,1 | 2,6 | 42 | 1,09 | | | | |
| н-Гептан — метилциклогексан *1) | 98,4 | 100,85 | 2,45 | 48 | {1,083; 1,07 | 1,38764 | 1,4230 | 0,0354 | 11 |
| Циклогексан — циклогексен * | 80,8 | 82,2 | 2,0 | 47 | 1,081 | 1,4265 | 1,4465 | 0,0200 | |
| Бензол — циклогексан 2) | 80,2 | 80,8 | 0,6 | (178) | (1,021) | 1,50122 | 1,42635 | 0,0749 | |

1) Эту смесь применяют для испытания эффективности колонок с числом теоретических тарелок до 90 (а не 48, как указано в табл. 27). По вопросу испытаний эффективности см. также «Перегонка» (под ред. Вайсбергера А.), Издатинлит, Москва (1954), Розенгарт М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат. Москва — Ленинград (1951). — *Прим. ред.*

2) Следует иметь в виду, что эта смесь не является идеальной, образуя азеотроп с минимумом температур кипения (77,5° при 760 *мм* рт. ст.), содержащий 55 вес.% бензола. — *Прим. ред.*

10. Смеси с любой концентрацией компонентов должны легко поддаваться анализу.

В табл. 27 приведены различные эталонные смеси [154], причем их обычная характеристика дополнена значениями $n_D^{20}$ и $\Delta n_D^{20}$. Смеси, отмеченные значком*), следует рассматривать как идеальные растворы. Кривая равновесия для таких близкокипящих смесей проходит в широком интервале концентраций практически параллельно диагонали, поэтому (см. главу 4.8) в данном случае найденное число теоретических тарелок соответствует числу единиц переноса.

Для испытаний эффективности колонок при атмосферном давлении применяют в основном смеси *н*-гептан — метилциклогексан, бензол — дихлорэтан и бензол — четыреххлористый углерод. Хальденвангер рекомендует смесь циклогексан — циклогексен, которая, как смесь неполярных углеводородов, отвечает всем вышеуказанным требованиям в отношении термодинамических свойств. Смесь 2,2,4-триметилпентан — метилциклогексан является идеальной эталонной смесью [табл. VI/4 (12), см. приложение, стр. 583].

Для очень большого числа теоретических тарелок наряду со смесью бензол — циклогексан особенно пригодна смесь *п*-ксилол — *м*-ксилол [154], обладающая характеристиками, указанными в табл. 28.

*Таблица 28*

| Двойная смесь | $t_A$, °C | $t_B$, °C | $\Delta t$, °C | $\alpha_{расч.}$ | $n_{макс.}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $v=\infty$ | $v=n$ |
| *п*-Ксилол — *м*-ксилол | 138,46 [a] | 139,2 [a] | 0,74 | 1,018 | 204 | 373 |

[a]) По другим, более новым данным температуры кипения *п*-ксилола и *м*-ксилола при 760 *мм* рт. ст. соответственно равны 138,351 и 139,104° [см. Россини Ф. Д, Мэйр Б. Д., Стрейф А. Д., Углеводороды нефти, Гостоптехиздат, Ленинград, стр. 174. (1957)].—*Прим. ред.*

В этой смеси *м*-ксилол можно количественно определить в виде тринитро-*м*-ксилола, а *п*-ксилол поддается анализу до его содержания 40% измерением температуры плавления. Правда, получение отдельных компонентов в чистом виде связано со значительными трудностями[1]).

[1]) Это указание ошибочно. Ввиду наличия эвтектики в смеси *п*-ксилол — *м*-ксилол однозначно определить содержание *п*-ксилола в смеси измерением температуры замерзания можно лишь при его концентрациях выше 40%. Имеющиеся в продаже *п*-ксилол и *м*-ксилол (чистота выше 98%) можно практически полностью очистить от примесей этилбензола и *о*-ксилола путем четкой ректификации с последующей перекристаллизацией. Подробнее об анализе смесей изомеров ксилола см. Олевский В. М., Голубев И. Ф., Труды ГИАП, вып. VII (1957). — *Прим. ред.*

Очень долго не было подходящей смеси для испытания эффективности колонок в вакууме. Однако в последнее время для этой цели был предложен ряд смесей, и задача состоит в том, чтобы сделать правильный выбор. В табл. 29 перечислены все предложенные смеси, а в табл. 30 приведена характеристика смеси *н*-декан — *транс*-декалин [155].

*Таблица 29*

**Смеси, предложенные для испытания эффективности колонок в вакууме**

| Двойная смесь | Предел давлений, *мм* рт. ст. | Вид анализа | α | Давление, *мм* рт. ст. | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| 2-Метилнафталин — 1-метилнафталин | 760—10 | Определение температуры плавления парафинового воска | 1,117 | 14 | 154, 156 |
| *н*-Декан — *транс*-декалин | 760—10 | Показатель преломления | 1,36<br>1,28<br>1,26<br>1,21<br>1,185 | 760<br>100<br>50<br>20<br>10 | 157, табл. 30 |
| Хлорбензол — этилбензол | 760—20 | Показатель преломления | 1,12 | 20 | 71, табл. VI/4,10 (см. приложение) |
| 1,2-Диэтилбензол — 1,3-диэтилбензол | 800—30 | Показатель преломления | | | 158 |
| *н*-Гептан — метилциклогексан | 760—300 | Показатель преломления | 1,062<br>1,070 | 500<br>300 | 71, табл. VI/4,11 (см. приложение) |
| Кумол — бромбензол | 760—10 | Показатель преломления | 1,096 | 760—10 | 159 |

Смесь циклогексилциклопентан — *н*-додекан оказалась почти идеальной в пределах давлений 20—400 *мм* рт. ст., а смесь дициклогексил—*н*-тридекан вела себя почти как идеальная смесь только в пределах средних концентраций от ~30 до 90% дициклогексила [160]. В отношении предложенных смесей для испытания эффективности колонн в вакууме пока еще не накоплен достаточный опытный материал, чтобы можно было окончательно решить, какие смеси являются оптимальными в тех или иных пределах давлений. Для интервала давлений 10—1 *мм* рт. ст. пока, к со-

*Таблица 30*

**Характеристика эталонной смеси *н*-декан—*транс*-декалин**

| *н*-Декан | | $n_D^{20}$ | Температура кипения смеси, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| вес.% | мол.% | | 10 *мм* рт. ст. | 20 *мм* рт. ст. | 50 *мм* рт. ст. | 100 *мм* рт. ст. | 200 *мм* рт. ст. |
| 0,00 | 0,00 | 1,4692 | 59,2 | 74,0 | 97,1 | 115,9 | 137,25 |
| 12,34 | 12,03 | 1,4612 | 58,75 | 73,5 | 96,3 | 114,9 | 136,0 |
| 25,27 | 24,73 | 1,4530 | 58,2 | 72,95 | 95,4 | 113,85 | 134,75 |
| 37,38 | 36,71 | 1,4458 | 57,7 | 72,4 | 94,65 | 112,8 | 133,6 |
| 50,42 | 49,71 | 1,4382 | 57,25 | 71,9 | 93,9 | 111,9 | 132,45 |
| 62,62 | 61,95 | 1,4313 | 56,9 | 71,35 | 93,1 | 110,95 | 131,4 |
| 75,05 | 74,50 | 1,4247 | 56,6 | 70,8 | 92,45 | 110,2 | 130,4 |
| 87,54 | 87,23 | 2,4181 | 56,1 | 70,3 | 91,8 | 109,3 | 129,3 |
| 100,00 | 100,00 | 1,4119 | 55,7 | 69,8 | 91,2 | 108,6 | 128,3 |

жалению, неизвестно еще ни одной подходящей эталонной смеси[1]).

Мерч [147] определил влияние физических свойств ректифицируемых смесей на разделяющую способность колонки. Он нашел, что высота, эквивалентная теоретической тарелке, прямо пропорциональна выражению $\alpha\eta/\gamma$, где $\alpha$ — относительная летучесть, $\eta$ — динамическая вязкость (*сантипуаз*) и $\gamma$ — удельный вес (*г/мл*). В результате анализа опытных данных Мерч вывел следующее эмпирическое уравнение для определения высоты, эквивалентной теоретической тарелке:

$$ВЭТТ = k_1 M^{k_2} \cdot d^{k_3} \cdot h^{1/3} \cdot \frac{\alpha\eta}{\gamma}, \quad (144)$$

где $M$ —весовая скорость пара (*кг/м*$^2$·*час*), $d$ —диаметр колонки (*м*), $h$ — высота слоя насадки (*м*) (ректифицирующая часть колонки).

Константы $k_1$, $k_2$ и $k_3$ зависят от типа и размера насадки (табл. 31).

Уравнение (144) справедливо только при следующих условиях:

1) ректификация при атмосферном давлении;

2) значение $M$ должно находиться в пределах 25—80% от максимальной нагрузки;

[1]) При остаточных давлениях ниже 10 *мм* рт. ст. можно пользоваться эталонной смесью дибутилфталат — дибутилазелаат [см. Жаворонков Н. М., Малюсов В. А., Умник Н. Н., Методы и процессы химической технологии, сборник I, стр. 46—47, Изд. АН СССР, Москва — Ленинград (1955); Williams F. E., Ind. Eng. Chem., 33, 779 (1947)].— *Прим. ред.*

*Таблица 31*

**Константы $k_1$, $k_2$ и $k_3$ в уравнении Мерча [147]**

| Тип насадки | Размер насадки, *мм* | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Кольца Рашига | 9,5 | 13,58 | —0,37 | 1,24 |
| | 12,7 | 44,95 | —0,24 | 1,24 |
| Седловидная насадка | 12,7 | 25,61 | —0,45 | 1,11 |
| Насадка Мак-Магона | 6,35 | 0,0114 | 0,5 | 1,0 |
| | 9,5 | 0,199 | 0,25 | 1,0 |
| | 12,7 | 0,356 | 0,20 | 1,0 |

3) отношение диаметра колонки к диаметру элемента насадки должно быть выше 8—10;

4) высота, эквивалентная теоретической тарелке, рассчитывается при бесконечном или очень большом флегмовом числе.

Точность приведенного уравнения находится в пределах $\pm 10\%$. Однако автор предлагает для большей гарантии всегда вводить избыток в 20% по отношению к расчетным данным. Уравнение (144) дает, следовательно, грубо приближенное значение, которое подлежит проверке испытанием эффективности колонки.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, зависит от концентрации исходной смеси в кубе [71, 161, 162]; поэтому, как показывает опыт, состав загрузки в кубе лучше всего поддерживать не ниже 40 мол.%; причем количество загрузки должно примерно в восемь раз превышать задержку[1]). Эталонную смесь следует выбирать с таким расчетом, чтобы обогащение нижекипящего компонента в колонке не превышало концентрацию 90 мол.%. По разности температур кипения компонентов эталонной смеси на этом основании можно выделить следующие группы:

| | Разность температур кипения компонентов эталонной смеси, °C |
|---|---|
| Для большого числа теоретических тарелок (>40) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,5—3,0 |
| Для среднего числа теоретических тарелок (10—40) . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,0—10,0 |
| Для малого числа теоретических тарелок (до 10) . . . . . . . . . . . . . . . . . . | >10,0 |

Данные для наиболее важных эталонных смесей сведены в таблицы, позволяющие вычертить диаграмму, подобную изображенной на рис. 75, в которой число теоретических тарелок нанесено

---

[1]) Лучше, если это соотношение примерно равно 10.— *Прим ред.*

в зависимости от показателя преломления смеси. На оси абсцисс отсчитывают показатели преломления дистиллата и кубового отхода и берут разницу соответствующих чисел теоретических тарелок, которая и будет соответствовать числу теоретических тарелок испытуемой колонки (см. главу 4.74). В табл. VI/4 (см. приложение, стр. 583) приведена характеристика ряда эталонных смесей [71, 106, 107].

Большой интерес представляют результаты исследований Хоукинса и Брента [71]. Они проводили сравнительные опыты по ректификации на смесях этилбензол — хлорбензол и *н*-гептан—метилциклогексан при различных нагрузках и давлениях в колонке и разных соотношениях задержки и загрузки. В противоположность результатам других исследователей они пришли к следующим неожиданным выводам, в основе которых лежит число экивалентных теоретических тарелок.

1. Эффективность насадки не зависит от рода эталонной смеси, загружаемой в колонку.

2. Не установлено какой-либо зависимости числа теоретических тарелок от состава смеси в кубе.

3. Число теоретических тарелок остается одним и тем же при изменении загрузки в пределах 250—50 *мл*, а следовательно, и отношения задержки к загрузке в пределах 3,2—20 об.%.

Эти результаты требуют, однако, проверки на большом количестве эталонных смесей, так как даже при строгом сохранении одинаковых условий ректификации и применении одинаковых смесей для испытания эффективности могут возникнуть расхождения в 10% и выше, особенно в насадочных колонках. Сделано и еще одно важное наблюдение: смеси с высоким молекулярным весом дают бо́льшую высоту, эквивалентную теоретической тарелке, чем смеси с низким молекулярным весом [163]. Из вышеизложенных фактов со всей очевидностью вытекает настоятельная необходимость скорейшей унификации методов испытания эффективности и составления перечня смесей, рекомендуемых для испытания колонок.

### 4.104 Флегмовое число, количество флегмы и орошения

Определение числа теоретических тарелок обычно проводят при бесконечном флегмовом числе, т. е. без непрерывного отбора дистиллата, поскольку эти условия наиболее надежно воспроизводимы.

Но на практике необходимо знать, как изменяется число теоретических тарелок при конечном флегмовом числе или какой надо брать при расчете поправочный коэффициент на конечное флегмовое число, когда за основу принимают испытание эффективности при $v=\infty$. В этом случае работают при определенной

нагрузке колонки с конечным флегмовым числом, но не отбирают дистиллат непрерывно, а отводят его обратно в куб (рис. 95). Затем через определенные промежутки времени отбирают пробу одновременно из головной части колонки и из куба и определяют ее состав [164]. При этом устанавливается стационарный режим, выражающийся в постоянстве состава дистиллата и кубовой жидкости; этот режим соответствует любому моменту периодической разгонки. Рекомендуется поэтому после отбора пробы некоторое время отбирать дистиллат обычным образом, а затем процесс повторить при измененном составе загрузки куба. Согласно измерениям Науманна и Лайбница [165], проведенным по совету автора этой книги, следует высоту, эквивалентную теоретической тарелке, определенную при $v=\infty$, умножить в среднем на коэффициент 0,65, чтобы получить данные для флегмового числа $v=15 \div 20$.

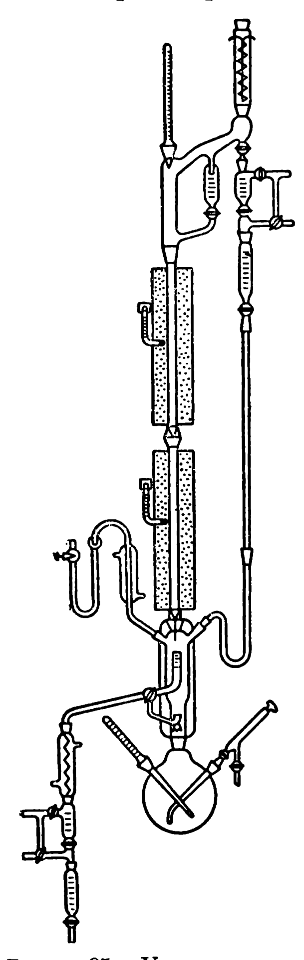


Рис. 95. Установка для испытания эффективности колонки при конечном флегмовом числе.

Гораздо лучше проводить с помощью эталонной смеси периодическую ректификацию при определенной нагрузке и определенном флегмовом числе, отбирая каждый раз небольшие пробы дистиллата (примерно 1% загрузки) и одновременно при каждой второй пробе отбирая из куба пробы по каплям для определения концентрации кубовой жидкости. Если нанести на диаграмме состав дистиллата и загрузки куба в зависимости от выхода дистиллата, то можно получить две кривые, как это показано на рис. 96 для смеси хлорбензол — этилбензол при давлениях 760 и 20 *мм* рт. ст. и $v=8$ [71]. Эти результаты сравнивают с данными испытания при бесконечном флегмовом числе, причем для этой цели введены понятия «число эквивалентных теоретических тарелок» и «коэффициент полезного действия колонны».

Число эквивалентных теоретических тарелок — это минимальное число теоретических тарелок, необходимое при бесконечном флегмовом числе для достижения такого же обогащения ($x_B \rightarrow x_E$), как и в случае ректификации при конечном флеговом числе.

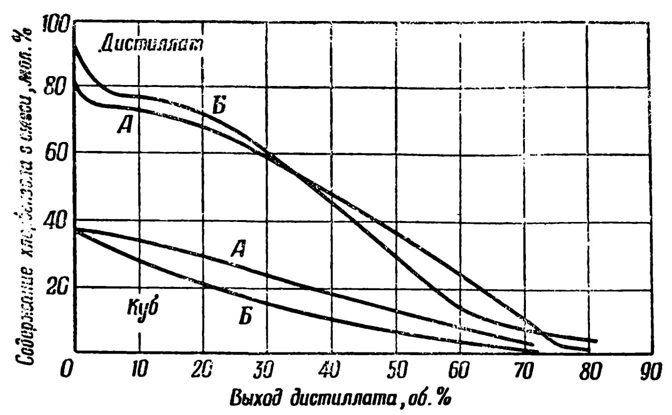



Рис. 96. Зависимость составов дистиллата и кубовой жидкости от выхода дистиллата при ректификации смеси хлорбензол—этилбензол.

Нагрузка 44 *мл/час*, $v = 8$.

В начале ректификации $x_B$=37 мол. %. *А* — 760 *мм* рт. ст.; *В* — 20 *мм* рт. ст.

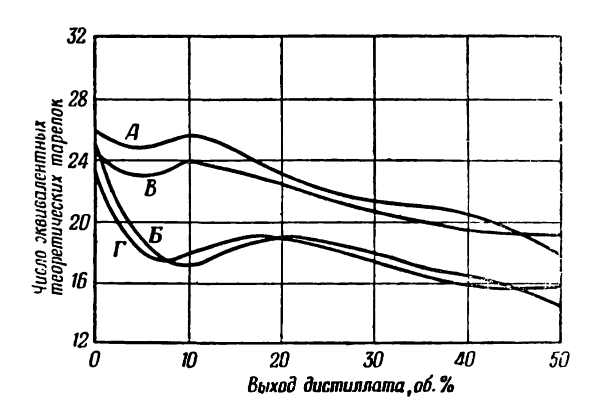



Рис. 97. Зависимость числа эквивалентных теоретических тарелок от выхода дистиллата в пределах от 0 до 50 об. % (система хлорбензол—этилбензол).

*А* — $v = 24$, 20 *мм* рт. ст.; *Б* — $v = 8$, 20 *мм* рт. ст.; *В* — $v = 24$, 760 *мм* рт. ст.; *Г* — $v = 8$, 760 *мм* рт. ст.

Все условия ректификации, за исключением флегмового числа, остаются при этом одинаковыми. При построении ступеней разделения на диаграмме Мак-Кэба и Тиле в этом случае рабочую линию не используют, а ступени проводят между диагональю и кривой равновесия ($v = \infty$).

Рис. 96 поясняет вышеуказанную взаимосвязь. Так, после отбора 30 об.% дистиллата (при 20 *мм* рт. ст. и $v$=8) загрузка

куба $x_B$=17 мол.% хлорбензола соответствует концентрации дистиллата $x_E$=60 мол.% хлорбензола. Если теперь оба эти значения ($x_B$=17 мол.% и $x_E$=60 мол.%) нанести на диаграмму Мак-Кэба и Тиле или ввести в уравнение Фенске (108), то обогащение при $v=\infty$ соответствует числу теоретических тарелок 17,5. Такое определение можно произвести для нескольких точек, получая кривые, изображенные на рис. 97. Как видно из сравнения этих кривых, число эквивалентных теоретических тарелок выше, конечно, при более высоком флегмовом числе, а в начале ректификации с низким флегмовым числом ($v$=8) сначала происходит сильное уменьшение числа эквивалентных теоретических тарелок. Из рисунка далее видно, что давление не оказывает существенного влияния на число эквивалентных теоретических тарелок.

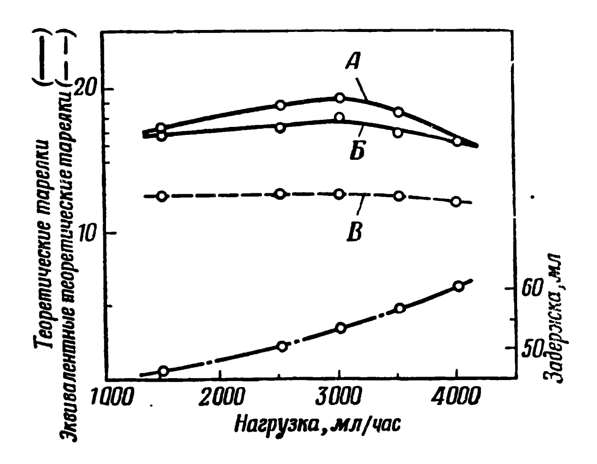



Рис. 98. Зависимость числа теоретических тарелок и эквивалентных теоретических тарелок от нагрузки.

*А* — число теоретических тарелок при $v=\infty$; *Б* — число теоретических тарелок при $v=27$; *В* — число эквивалентных теоретических тарелок при $v=27$.

На рис. 98 показана экспериментально установленная Коллинзом и Ланцем [164] взаимосвязь между числом теоретических тарелок при $v=\infty$ и $v=27$ и числом эквивалентных теоретических тарелок. Колонка с 30 реальными тарелками при испытании со смесью *н*-гептан — метилциклогексан при нагрузке 3000 *мл/час* имеет:

При $v=\infty$ . . . . . 19 теоретических тарелок
При $v=27$ . . . . . 17,5 » »
При $v=27$ . . . . . 12,5 эквивалентных теоретических тарелок

Это означает, что разделение, проведенное с $v=27$, можно также осуществлять при $v=\infty$ в колонке с 12,5 теоретических тарелок; и обратно — необходимо подбирать колонку, которая при нагрузке 3000 *мл/час* и $v=\infty$ даст обогащение, соответствующее 19,0 теоретическим тарелкам.

Если теперь число эквивалентных теоретических тарелок $n_{\text{экв.}}$ отнести к числу теоретических тарелок $n_\infty$ при $v=\infty$ и такой же нагрузке, то, согласно исследованиям Оболенцева и Фроста [166], получаем коэффициент полезного действия колонки

$N=\frac{n_{\text{экв.}}}{n_\infty}$ (при равной нагрузке). (145)

Это значение не может превышать 1; оно тем больше приближается к единице, чем выше флегмовое число.

Такой метод расчета числа эквивалентных теоретических тарелок и коэффициента полезного действия колонки $N$ обладает тем преимуществом, что дает возможность сравнивать колонки при самых разнообразных условиях, поскольку все найденные числа теоретических тарелок относятся к $v=\infty$.

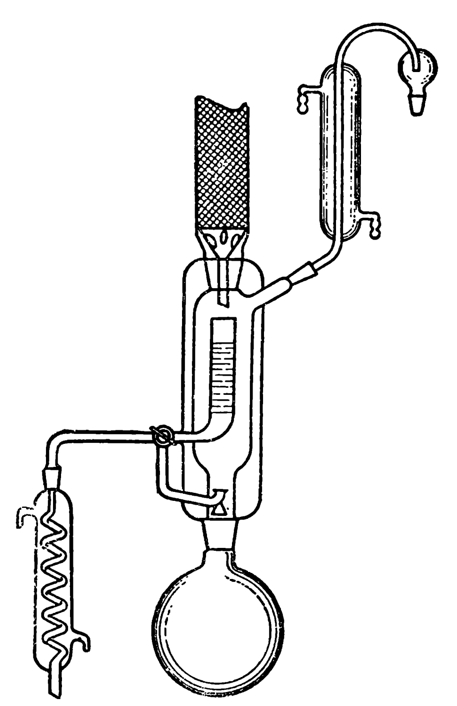


Рис. 99. Устройство из стандартных деталей «дестинорм» для измерения количества, флегмы стекающей в куб и динамической задержки.

Измерение количества флегмы, как правило, производят в головной части колонки. При условии, что колонка работает адиабатически, т. е. без отвода или подвода тепла, и мольные теплоты испарения компонентов мало отличаются друг от друга, количество флегмы, замеренное немного выше куба, должно быть равно количеству орошения, замеренному в головной части колонки. На практике же количество так называемой кубовой флегмы (стекающей в куб), замеренное выше куба, вследствие потерь тепла по высоте колонки, как правило, больше количества орошения. Целесообразно поэтому для одновременной проверки адиабатичности работы колонки замерять также и количество флегмы, стекающей в куб, для чего рекомендуется применять устройство из стандартных деталей, показанное на рис. 99. При замерах кран ставят

в такое положение, чтобы флегма стекала не в куб, а попадала в измерительную воронку. С помощью секундомера определяют количество флегмы в единицу времени.

Количество флегмы $R$ целесообразно выражать в *мл/см²·час*, т. е. в пересчете на свободное поперечное сечение колонки, так как это даст возможность производить сравнения с колонками других диаметров[1]).

## 4.105 Общая задержка, статическая задержка и динамическая задержка

Под задержкой $H$ мы понимаем количество вещества, присутствующего в виде жидкости и паров в ректификационном аппарате между поверхностью жидкости куба и холодильником (конденсатором) в процессе работы[2]). Задержка слагается из статической задержки жидкости в колонке и динамической задержки. Знание величины задержки очень важно, поскольку, как это уже было показано в главе 4.71, влияние задержки возрастает с увеличением числа теоретических тарелок; при большом флегмовом числе задержка оказывает неблагоприятное, а при малом — благоприятное действие на разделяющую способность; при очень большой задержке флегмовое число вообще не оказывает практически никакого влияния на разделяющую способность колонки.

Количество вещества, остающееся в колонке в виде жидкости после предварительного захлебывания или окончания процесса перегонки и охлаждения, называют статической задержкой. Для определения этого количества в куб загружают жидкость в 5-кратном количестве по сравнению с предполагаемой задержкой и подвергают ее в течение часа ректификации с полным орошением. После охлаждения колонки замеряют количество жидкости в кубе. Разницей между этим количеством и первоначальной загрузкой выражается статическая задержка, которая в насадочных колонках представляет собой часть жидкости, оставшуюся на насадке и между отдельными элементами насадки, а также на стенках колонки, приставки и конденсатора. В тарельчатых колонках основную часть статической задержки составляют слои жидкости, находящиеся на отдельных тарелках. Для упрощенного определения статической задержки можно в верхнюю часть конденсатора добавить отмеренное количество жидкости, которая будет подвергаться перегонке, и затем определить, какое количество задержится в колонне. Такие измерения надо повторить несколько раз, чтобы после полного смачивания аппаратуры полу-

---

[1]) В советской литературе эту величину называют «плотностью орошения» и выражают в *м³/м²·час*.— *Прим. ред.*

[2]) См. примечание к табл. III/3 (приложение, стр. 556).— *Прим. ред.*

чить истинное среднее значение, соответствующее, правда, более низким температурам.

Прибавляя к статической задержке количество вещества, дополнительно содержащееся во время перегонки в аппаратуре над поверхностью кубовой жидкости и выше и называемое динамической задержкой, определяют общую задержку жидкости в колонне. Для определения динамической задержки во время перегонки быстро удаляют подогреватель куба, по возможности также и куб, а стекающую жидкость собирают в измерительный сосуд установки, изображенной на рис. 99; целесообразно при этом отводить жидкость через холодильник.

Для косвенного определения общей задержки как в насадочных, так и в тарельчатых колонках добавляют к перегоняемой жидкости, находящейся в кубе, например к *н*-гептану, небольшое количество вышекипящего вещества, такого, как стеариновая кислота или трифенилфосфат. В процессе перегонки нижекипящий компонент смеси поступает в колонку, и соответственно увеличивается доля добавки в расчете на оставшееся количество испытуемого вещества в кубе. Во время перегонки через определенные промежутки времени отбирают из куба пробы и определяют концентрацию добавки. При применении стеариновой кислоты ее количество можно определять или титрованием, или же упариванием пробы. В этом случае задержку определяют по следующему уравнению:

$$H = B\left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right), \qquad (146)$$

где $H$ — общая задержка, $B$ — объем исходной жидкости в кубе, $x_1$— концентрация добавки в кубе перед перегонкой, $x_2$— концентрация добавки в кубе во время перегонки.

Для получения сравнимых результатов статическую задержку, а также динамическую и общую задержку жидкости лучше давать в расчете на одну теоретическую или реальную тарелку. В литературе имеется мало сведений о зависимости задержки от нагрузки. Коллинз и Ланц [164] приводят данные (рис. 98) для колонки Олдершоу с ситчатыми тарелками диаметром 28 *мм* при наличии 30 реальных тарелок. В зависимости от нагрузки задержка колеблется между 43 и 60 *мл*, поэтому можно считать, что на реальную тарелку приходится в среднем 1,4—2,0 *мл* и на теоретическую тарелку 2,5—3,5 *мл*. По измерениям автора в насадочных колонках задержка на одну теоретическую тарелку имеет величину того же порядка, как это видно из рис. 100, показывающего зависимость задержки *н*-гептана (в *мл*) при 97° от нагрузки при давлении 730 *мм* рт. ст. [155]; при этих опытах диаметр колонки составлял 19 *мм*, а высота ректифицирующей части — 812 *мм*.

## 4.106 Рабочее давление

Под рабочим давлением понимают давление в головной части колонны во время перегонки, замеряемое обычно как давление в газовом пространстве (или в воздушном пространстве) непосредственно за зоной конденсации. Измерение давления следовало бы производить в паре перед образованием конденсата, т. е. в той же точке, где измеряют температуру. Но это сложно, и поэтому трубки конденсатора следует брать достаточно большого диаметра, чтобы между давлением в паровом пространстве (перед

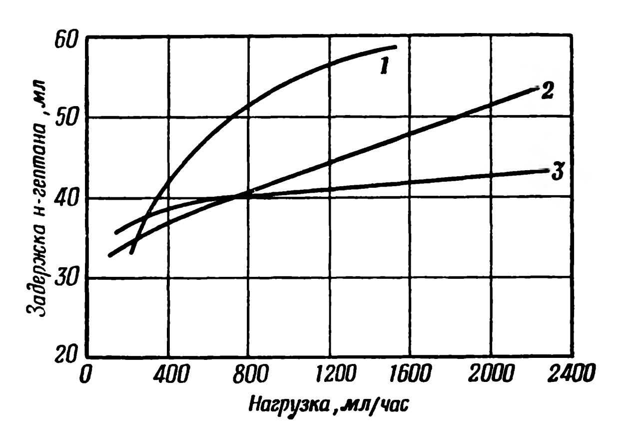



Рис. 100. Зависимость задержки от нагрузки для различных типов насадки при давлении 730 *мм* рт. ст.

*1* — полуцилиндрики из перфорированной жести; *2* — седловидная насадка из проволочной сетки; *3* — кольца Рашига.

зоной конденсации) и давлением в газовом пространстве (после зоны конденсации) не было практически никакой разницы. Такая опасность имеется, в частности, при работе в высоком вакууме, вследствие чего рекомендуется проводить сравнительные измерения давления перед и после зоны конденсации. Давление, создающееся в кубе, равно давлению в газовом пространстве (перед зоной конденсации) плюс перепад давления (гидравлическое сопротивление) по высоте колонки. При работе в вакууме объем пара оказывает значительное влияние на процесс разделения, поэтому часто применяют насадку большего размера, чем это соответствует отношению 10 : 1 (диаметр колонки : диаметр насадки), или по крайней мере в верхнюю часть колонки загружают более крупную насадку. В головке колонки имеется самое низкое давление, поэтому в верхней части колонки легко может наступить захлебывание.

Еще однозначно не решен вопрос о том, насколько благоприятно влияет применение вакуума на число теоретических тарелок. Вебер [167] установил, что разрежение оказывает лишь незначительное влияние на число теоретических тарелок; пропускная способность должна быть в этом случае ниже вследствие большего объема паров, а на относительную летучесть вакуум обычно оказывает благоприятное влияние (см. главу 4.62). Майлс и сотрудники [152] для различных насадок нашли, что ВЭТТ при остаточном давлении примерно 200 *мм* рт. ст. является минимальной; по данным же Стракка и Кинней [155] значения ВЭТТ в интервале давлений 50—100 *мм* рт. ст. имеют плоский минимум, а при 100 *мм* рт. ст. разделяющая способность соответствует разделяющей способности при атмосферном давлении (см. также гл. 4.8 и 4.104).

## 4.107 Нагрузка и скорость паров

Под нагрузкой понимают количество вещества, прошедшее через колонну в единицу времени и получаемое в виде конденсата в головной части колонны; оно складывается из количеств орошения и отобранного дистиллата. В промышленности принято выражать нагрузку колонны в виде скорости паров, отнесенной к свободному поперечному сечению колонны. В лабораторной же практике рассчитывают количество паров, проходящее через поперечное сечение колонки в единицу времени, только в тех случаях, когда необходимо сравнить с полупромышленными или промышленными установками. Нагрузку выражают также в $мл/см^2 \cdot час$[1]).

Эффективность колонки зависит от нагрузки тем больше, чем выше флегмовое число (рис. 101). Поэтому при испытаниях эффективности колонок необходимо точно указывать нагрузку; по предложению Вебера для получения сравнимых результатов испытания должны, как правило, проводиться при нагрузке, равной $^2/_3$ максимальной нагрузки. Под максимальной нагрузкой понимают нагрузку, которая лишь немного ниже той нагрузки, при которой флегма удерживается восходящими парами во взвешенном состоянии и не может стекать в куб. Колонка при этом захлебывается и уже больше не в состоянии работать с осуществлением противоточного массообмена[2]).

В практике ректификации необходимо учитывать, что эффективность элементов насадки небольшого диаметра (2—4 *мм*)

---

[1]) См. также примечание [3]) на стр. 555 (приложение).— *Прим. ред.*

[2]) Это утверждение в такой общей форме неверно, так как не учитывает особенностей работы колонн в так называемом «режиме эмульгирования», разработанном в СССР проф. В. В. Кафаровым (см. также примечание [1]) на стр. 556, приложение).— *Прим. ред.*

сильнее зависит от нагрузки, чем эффективность насадки большего диаметра (5—10 *мм*) (рис. 101), и что, как уже установлено выше, оптимальной нагрузкой является не самая низкая, а скорее нагрузка вблизи предела захлебывания (рис. 89 и 90) [129].

При сравнении лабораторных колонок с полупромышленными или промышленными колоннами необходимо иметь в виду, что в лабораторных колонках работают в среднем со значительно более низкими скоростями паров, примерно 0,02—0,5 *м/сек*, в промышленных же установках работают большей частью со скоростями паров в диапазоне 0,1—2,0 *м/сек* и выше [146].

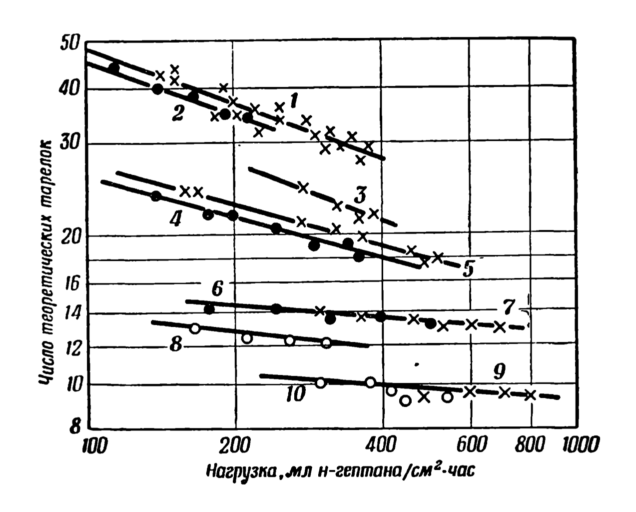



Рис. 101. Зависимость числа теоретических тарелок на 1 *м* слоя насадки от нагрузки.

*1* — витки, 2 *мм*; *2'* — кольца Стедмана; *3* — витки, 3 *мм*; *4* — кольца «Прим», 2 *мм*; *5* — витки, 4 *мм*; *6* — кольца «Прим», 3 *мм*; *7* — витки, 6 *мм*; *8* — стеклянные кольца, 8 *мм*; *9* — витки, 8 *мм*; *10* — стеклянные кольца, 5 *мм*.

От плотности орошения зависят динамическая и общая задержка, потеря напора и предельная скорость паров, которая в свою очередь определяется формой и размером насадки или размером и устройством реальной тарелки, а также свойствами вещества. В фундаментальной работе Маха [168], в обширных исследованиях Киршбаума [78] и в интересном сообщении Шумахера [169] приведены подробные сведения о потере напора и предельной скорости паров в промышленных насадочных и тарельчатых колоннах. В какой степени эти закономерности можно перенести на лабораторные колонки, более подробно будет рассмотрено в главе 4.11.

## 4.108 Проведение испытаний

### *1. Подготовка колонок*

При проведении испытаний очень важна тщательность работы. Вся аппаратура должна быть аккуратно очищена и высушена. Ни в коем случае в аппарате не должно остаться даже следов воды. Перед испытанием целесообразно на ночь включать обогрев кожуха колонки. В насадочных колонках большое значение имеет способ загрузки элементов насадки. Лучше всего одновременно загружать по 3—4 элемента при постоянном постукивании колонки деревянной палочкой. В случае мелкой насадки колонку можно быстро загрузить неупорядоченным слоем насадки с помощью приспособления, показанного на рис. 94. Необходимо, кроме того, по окончании каждого испытания насадку вынимать, очищать, высушивать, снова загружать и после этого приступать к новому испытанию колонки. Этим путем проверяют влияние засыпки насадки на результаты испытания.

Предварительная очистка тарельчатых колонок сложнее, так как на отдельных тарелках может остаться жидкость. В этом случае колонку пропаривают легколетучим растворителем, а затем сушат теплым воздухом и одновременно надевают на нее обогревающий кожух.

Количество эталонной смеси должно соответствовать восьмикратной задержке, которую заранее определяют по методике, описанной в главе 4.105. Размер куба должен быть таким, чтобы в начале испытания куб был заполнен смесью на $^2/_3$ объема. Концентрация эталонной смеси должна составлять 40 мол.%.

Эталонные смеси следует приготовлять с большой тщательностью. Нельзя применять без проверки вещества, выпускаемые промышленностью с этикеткой «чистые» или «для анализа». Определения одного только показателя преломления недостаточно: необходимо определять также плотность и пределы выкипания (пробной разгонкой). Если эти показатели совпадают с теоретическими и кривая разгонки, полученная с помощью термометра с делениями в 1/10°C, обнаруживает отклонение не более 1/10° с учетом влияния колебаний атмосферного давления, то в этом случае дальнейшей очистки эталонного вещества не требуется. Для большинства веществ необходима химическая очистка от посторонних примесей [170—172] с последующей четкой ректификацией при высоком флегмовом числе. Если применять недостаточно очищенные эталонные смеси, то, во-первых, возникает опасность смещения калибровочной кривой $n_D^{20}$— вес.% и, во-вторых, во время испытания может произойти концентрирование примесей в головной части колонки или в кубе, что приведет к искажению результатов испытания эффективности.

Для получения калибровочной кривой $n_D^{20}$ — вес.% берут тщательно очищенные вещества, приготовляют из них смеси концентрацией 5—95 вес.% (из расчета на нижекипящий компонент) и определяют их показатель преломления. Найденные значения наносят на диаграмму $n_D^{20}$ — вес.% (рис. 102) или же на основании кривой равновесия рассчитывают по методу Мак-Кэба и Тиле при $v=\infty$ необходимое число теоретических тарелок для целого ряда обогащений и данные наносят на диаграмму, в которой по оси ординат отложено число теоретических тарелок, а по оси абсцисс — $n_D^{20}$ (рис. 75). После взятия пробы и определения $n_D^{20}$

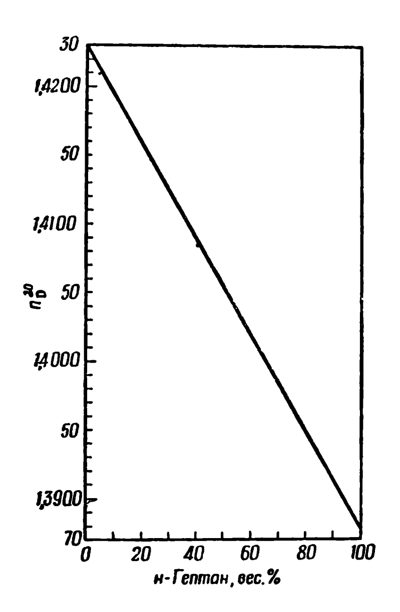



Рис. 102. Калибровочная кривая $n_D^{20}$ — вес. % для эталонной смеси *н*-гептан -- метилциклогексан.

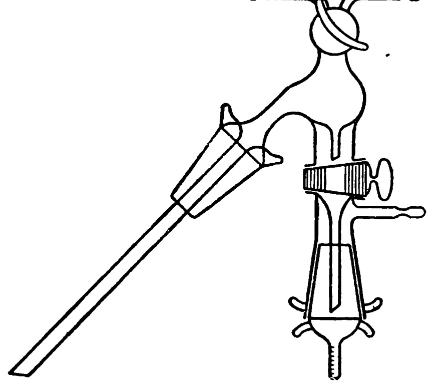


Рис. 103. Пробоотборник из стандартных деталей по нормалям «дестинорм», применяемый для испытания эффективности колонок при атмосферном давлении и в вакууме.

по диаграмме можно непосредственно найти число теоретических тарелок, соответствующее эффективности данной колонки.

При отборе пробы в количестве 0,1—0,2 *мл* в верхней части колонки и в кубе следует следить за тем, чтобы проба не соприкасалась со смазкой шлифа. До сих пор недооценивали возможность загрязнения пробы смазкой для кранов, что приводило к искажению полученных данных. Для отбора пробы из куба хорошо зарекомендовало себя устройство, показанное на рис. 50 для атмосферного давления и на рис. 103 для работы в вакууме. Используемая при испытании приставка или головка колонки также должна гарантировать при самом малом «мертвом» объеме возможность отбора пробы по каплям без соприкосновения

со смазкой крана. На рис. 104 показано такое устройство. Во время установления стационарного режима маленькая воронка *1* повернута вниз. Для отбора пробы ее поворачивают вверх и посредством присоединения вакуума к *2* осторожно засасывают жидкость. медленно открывая зажим. После отбора 0,1—0,2 *мл* пробы жид-

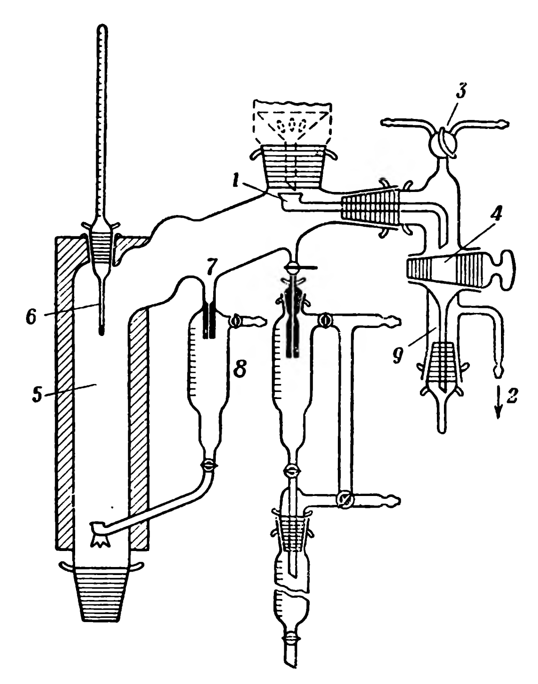



Рис. 104. Верхняя часть колонки из стандартных деталей по нормалям «дестинорм» с устройством для капельного отбора проб без «мертвого» объема.

кости (которая капает вниз через широкое отверстие в кране *4*) кран *4* закрывают, зажим завинчивают и осторожно открывают на непродолжительное время кран *3* для соединения с атмосферой, вследствие чего находящаяся в трубке жидкость снова выдавливается в колонку. Соединение приемника *9* с атмосферой осуществляется через отвод *2*. В случае работы при атмосферном давлении необходимо через трубку *2* вдувать воздух для полного удаления жидкости из трубки после отбора пробы.

Другим непременным условием, которое необходимо соблюдать для получения точных результатов, является создание адиабатического режима в аппаратуре. Для этого следует как куб, так и остальную аппаратуру ниже конденсатора тщательно изо-

лировать асбестовым шнуром и стеклянной ватой во избежание потерь тепла (см. главу 7.7). Поскольку даже при температуре ниже 80° всегда необходимо иметь в виду возможность образования «дикой флегмы», то при испытании следует обязательно компенсировать потери тепла в колонке с помощью обогревающего кожуха. Автоматическое регулирование этого нагрева по температуре внутри колонки обеспечивается применением газонаполненных термометров (см. главу 8.2). Разъемные обогревающие кожухи (глава 7.72) имеют то преимущество, что их можно монтировать после сборки стеклянной аппаратуры, а во время ректификации их можно в любой момент снять в случае какой-либо неполадки. Участки между кубом и обогревающим кожухом колонки, а также между этим кожухом и головкой и участок вплоть до конденсатора изолируют слоем асбестового шнура толщиной примерно 20 *мм*, на который затем наматывают стеклянную вату и поверх нее стеклянную ленту. Толщина теплоизоляционного слоя должна равняться примерно 60 *мм*. Для большей надежности и здесь уместно вмонтировать спираль электрообогрева.

Очень важно правильно выбрать точку для измерения температуры паров в верхней части колонки или в приставке, чтобы избежать искажений за счет смачивания переохлажденным конденсатом. Кроме того, при испытании колонок в вакууме нельзя допускать перепада давлений между точкой измерения температуры и точкой измерения давления, так как это может привести к искажению результатов измерения. Все эти условия учтены в головке колонки по нормалям «дестинорм» (рис. 104). Температуру измеряют в хорошо изолированной трубке для отвода паров *5* с помощью термометра на шлифе или подвесного термометра *6*, или же вставной термопары. Возможность смачивания термометров исключена, поскольку орошение возвращается в колонку через воронку *7* и измерительную бюретку *8* ниже термометров. Вакуум измеряют непосредственно за охлаждаемой ловушкой довольно больших размеров, благодаря чему между термометром *6* и вакуумметром нет значительного сужения поперечного сечения.

### *2. Определение условий испытания эффективности*

В условиях испытания разделяющая способность колонки прежде всего зависит от нагрузки, которую во время опыта необходимо поддерживать строго постоянной. Целесообразно регулировать скорость испарения по сопротивлению в колонке посредством контактного манометра (см. главу 8.42), наблюдая за мощностью нагревателя по амперметру. Перед заданием окончательной нагрузки насадочную колонку доводят до захлебывания для обеспечения хорошей смачиваемости всей насадки. Куб нагревают, наблюдая за показаниями контактного манометра,

до тех пор, пока не начнется захлебывание верхней части колонки и флегма не будет поддерживаться поднимающимися парами во взвешенном состоянии. Захлебывание колонки поддерживают около 15 мин., затем обогрев куба уменьшают настолько, чтобы флегма могла стекать. Этот процесс повторяют, а затем с помощью контактного манометра устанавливают желаемую нагрузку. Бушмакин с сотрудниками [173] отметили значительное увеличение эффективности колонки при холодном захлебывании. При повторных захлебываниях эффективность проходит через максимум и затем падает до некоторого среднего значения.

После установления стационарного режима работы колонки при бесконечном флегмовом числе примерно через 2 часа берут пробу (1—2 *мл*) из верхней части колонки. Эту пробу не используют. Еще через час берут первую пробу для испытания в количестве 0,1—0,2 *мл* из верхней части колонки и из куба. При этом необходимо соблюдать все те условия, которые относились ко взятию пробы для определения фазового равновесия (см. главу 4.63). Определяют концентрацию и продолжают через каждый час отбирать пробы до тех пор, пока не будет достигнут постоянный состав в верхней части колонки и в кубе. Во избежание нарушения стационарного режима в колонке объем отбираемых проб должен быть минимальным. В коротких колоннах после отбора пробы обычно быстрее восстанавливается стационарное состояние, чем в высоких колонках с большим числом теоретических тарелок, поэтому иногда интервалы между отборами проб должны быть значительно больше часа.

При определении разделяющей способности колонки в рабочих условиях поступают так, как это описано в главе 4.104 для установления числа эквивалентных теоретических тарелок.

### *3. Расчет числа теоретических тарелок*

Если определено 3—5 постоянных значений для концентраций жидкости в верхней части колонки и в кубе, то можно прекратить испытания и приступить к расчету числа теоретических тарелок; для большей надежности на второй день испытания следует повторить при тех же условиях.

Для расчета найденные значения $x_E$ (дистиллат) и $x_B$(куб) подставляют в уравнение Фенске [108], действительное для $v=\infty$. При графическом определении применяют способ Мак-Кэба и Тиле (см. главу 4.71). Если испытание проводили в рабочих условиях, т. е. с конечным флегмовым числом, то число эквивалентных теоретических тарелок определяют по методике, приведенной в главе 4.104.

Число теоретических тарелок, которому при рабочих условиях эквивалентна разделяющая способность колонки, можно

определять также по уравнению Оболенцева и Фроста [166]:

$$\lg \frac{x_F}{x_F - a x_E} = \alpha^{n_{\text{экв}}} \cdot \lg \frac{1 - x_F}{(1 - x_F) - a(1 - x_E)}, \qquad (147)$$

где $a$ — мольная доля отобранного дистиллата от количества кубовой жидкости, $x_E$ — содержание нижекипящего компонента в дистиллате (мол.%), $x_F$ — содержание нижекипящего компонента в исходной смеси (мол.%).

По мнению Оболенцева и Фроста, при определении числа теоретических тарелок колонки надо после достижения стационарного состояния отбирать дистиллат при определенном конечном флегмовом числе; количество отогнанного дистиллата должно примерно соответствовать весу или числу молей $x_F$ нижекипящего компонента в первоначальной загрузке куба. Таким путем получают число эквивалентных теоретических тарелок $\frac{n_{\text{экв}}}{v}$ (см. главу 4.104). При испытании по методу Оболенцева и Фроста колонна вначале работает в течение 3 час. при $v = \infty$ и произвольно взятой нагрузке, а затем переходят на работу колонки с конечным флегмовым числом. Поскольку пользоваться уравнением сравнительно сложно, была построена соответствующая номограмма [64, 166].

## 4.109 Характеристика условий испытания эффективности насадочных и тарельчатых колонок

Практически не представляется возможным на основании литературных данных составить сравнительную таблицу точных значений ВЭТТ для насадок или коэффициентов полезного действия тарелок для тарельчатых колонок. Испытания эффективности проводили с самыми разнообразными эталонными смесями при самых различных условиях. В редких случаях делались указания на условия, приведенные в главе 4.10 в качестве наиболее необходимых. Разработка стандартного метода испытания эффективности является неотложной задачей, так как только таким путем можно будет получать сравнимые данные. Кроме того, в ряде случаев при испытаниях применяли эталонные смеси недостаточной чистоты, а растворенная в пробе смазка кранов могла исказить результаты. По-видимому, необходимо составить новые характеристики эффективности важнейших насадочных и наиболее употребительных тарельчатых колонок с учетом вышеизложенного и с привлечением последних достижений науки и новейших методов анализа, например инфракрасной спектроскопии, газовой хроматографии и масс-спектрометрических методов измерения.

Все же для ориентировки в табл. VII/4 (см. приложение, стр. 594) приведены характеристики насадочных [146] и важней-

щих тарельчатых колонок [174]. Сравнение различных типов насадки и конструкций тарельчатых колонок более подробно дано в главах 7.8 и 7.33.

## 4.11 ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ, ПРЕДЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ПАРОВ И РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ КОЛОНКИ

В лаборатории обычно применяют колонки диаметром 10—30 *мм* для разгонок при атмосферном давлении и диаметром 20—50 *мм* — для вакуумных разгонок. Если стремятся достичь большой пропускной способности колонки, то и при атмосферном давлении приходится использовать колонки диаметром выше 50 *мм*. В настоящее время считают, что для достижения оптимальной разделяющей способности необходимо, чтобы колонка работала при нагрузке, близкой к захлебыванию[1]). В связи с этим для достижения желаемой нагрузки следует заранее определять диаметр колонки.

Нагрузкой колонки называют количество паров вещества, прошедшее через колонку в единицу времени и конденсирующееся в верхней части колонки с образованием орошения и дистиллата. Нагрузку нельзя увеличивать до бесконечности, поскольку загруженные в колонну насыпная и другие виды насадок оказывают сопротивление поднимающемуся пару и стекающей вниз флегме. Измеряя давление в верхней и нижней частях колонки, можно обнаружить, что с увеличением скорости испарения, т. е. с повышением нагрузки колонки, возрастает разность давлений, которую называют потерей напора (или гидравлическим сопротивлением[2]). Потеря напора (измеряемая в *мм* вод. ст. или рт. ст.) зависит от типа и размеров колонки, вида насадки, давления разгонки, свойств смеси, а также от нагрузки или скорости пара. Потерю напора в щелевых колонках с кольцевым зазором можно рассчитать по уравнению (192) (см. главу 7.31). Данные по гидравлическому сопротивлению роторных колонок приведены в табл. I/7 (см. приложение, стр. 604) и в табл. 65.

Нижним пределом скорости $w_{Gu}$ называют скорость паров (в расчете на полное поперечное сечение колонны), при которой жидкость начинает зависать в колонке; верхним пределом скорости $w_{Go}$ называют скорость паров, при которой захлебывание настолько возрастает, что в тарельчатых колоннах жидкость с тарелок поднимается вверх, а в насадочных колоннах выше уровня насадки появляется слой бурлящей жидкости. Нижний и верхний пределы скорости легко установить, нанося в логарифмических координатах потерю напора $\Delta p$ в зависимости от скорости пара. Согласно

[1]) См. примечание [3]) к табл. III/3 (приложение, стр. 561).— *Прим. ред.*
[2]) См. также (приложение, (стр. 564).—*Прим. ред.*

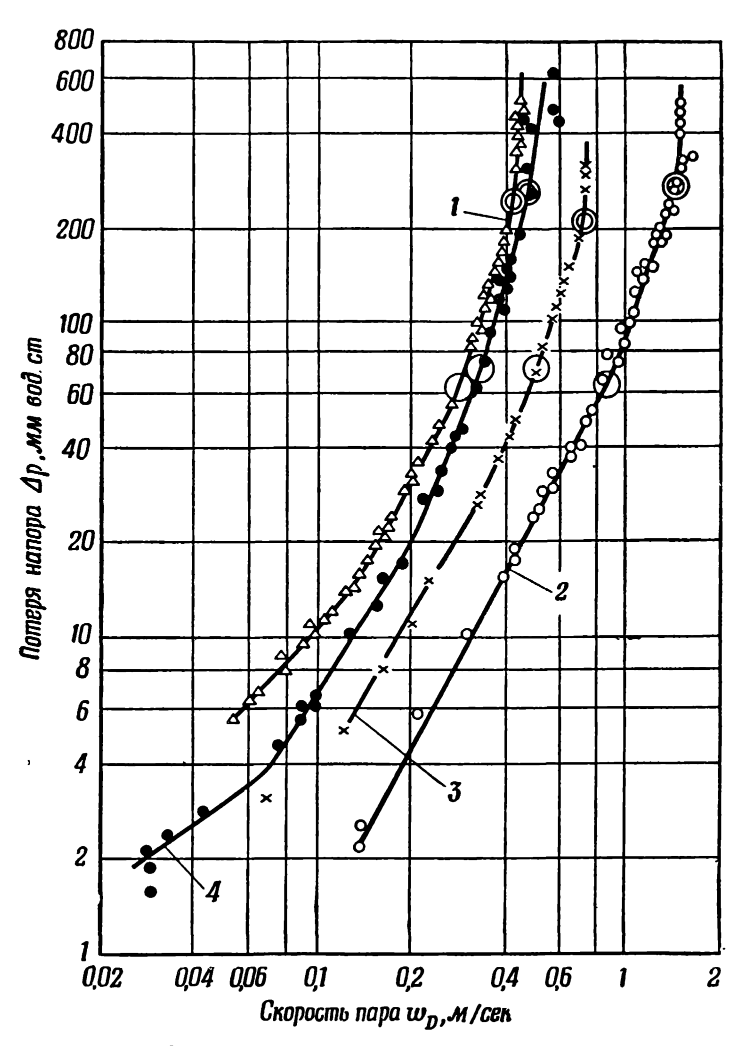



Рис. 105. Зависимость потери напора от скорости пара.

*1* — бензол—дихлорэтан, 760 *мм* рт. ст.; *2* — бензол—толуол, 100 *мм* рт. ст.; *3* — этиловый спирт — вода, 760 *мм* рт. ст.; *4* — бензол—толуол, 760 *мм* рт. ст.

измерениям Киршбаума [178], кривые на диаграмме (рис. 105) имеют перелом при 70 и при 240 *мм* вод. ст.[1]). Первая точка соответствует нижнему пределу скорости $w_{Gu}$, а вторая — верхнему

[1]) В опытах Киршбаума диаметр колонны составлял 100 *мм*; насадка — слой фарфоровых колец Рашига 8×8 *мм* высотой 1 *м*.— *Прим. ред.*

пределу скорости $w_{G0}$, при достижении которых накопившаяся жидкость значительно сужает сечение для прохода паров[1]).

Тарельчатые колонны обладают тем преимуществом, что их нагрузку можно снижать до самой минимальной и при этом эффективность даже увеличивается[2]); в насадочных же колоннах необходима определенная минимальная нагрузка, которая обеспе-

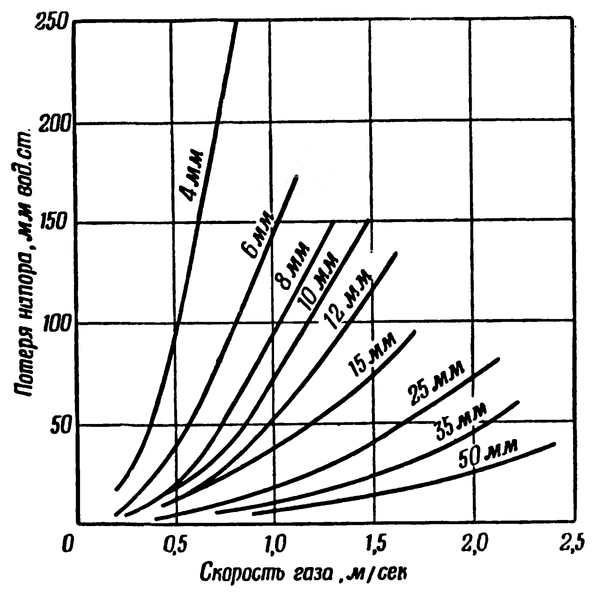



Рис. 106. Зависимость потери напора в неорошаемой насадке из фарфоровых седловидных элементов размером 4—50 *мм* от скорости газа (воздуха).

чивает противоточный массообмен. В промышленности во многих случаях колонны регулируют по перепаду давления по высоте во избежание захлебывания и для поддержания оптимальной производительности. В лабораторных установках также с успехом применяют этот принцип работы (см. главу 8.42).

Для получения ориентировочных данных о потере напора в слое насадки различного типа часто проводят измерения с воздухом (в качестве газа) и водой (в качестве жидкости) [179]. На

---

[1]) По вопросам гидравлики колонн см. Жаворонков Н. М., Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах, Гос. издательство «Советская наука», Москва, 1944.— *Прим. ред.*

[2]) Подобное утверждение не может быть отнесено к тарельчатым колоннам любого типа; например, в ситчатых колоннах при слишком малых нагрузках имеет место провал жидкости через перфорацию, снижающий эффективность.— *Прим. ред.*

рис. 106 представлены результаты измерения потери напора в слое фарфоровой седловидной насадки размером 4—50 *мм* без орошения при высоте ректифицирующей части 1 *м*. Из рисунка видно, что гидравлическое сопротивление уменьшается с увеличением размера элементов насадки и форма кривых становится более пологой. На рис. 107 показано увеличение потери напора при орошении насадки водой. Высота ректифицирующей части и в этом случае равна 1 *м*; при повышении скорости пропускания воздуха плотность орошения поддерживалась равной 40 *мл/см*$^2$·*час*. Без орошения при размере седловидной насадки 4 *мм* и скорости газа

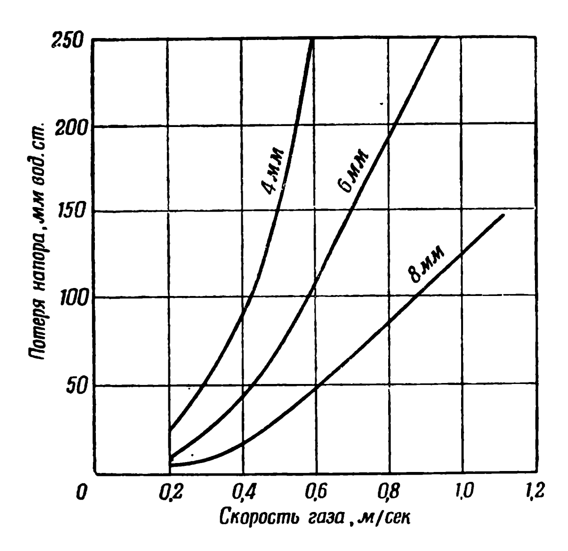



Рис. 107. Зависимость потери напора от скорости газа (воздуха) в фарфоровой седловидной насадке размером 4—8 *мм* при плотности орошения водой 40 *мл/см*$^2$·*час*.

0,5 *м/сек* потеря напора составляет 95 *мм* вод. ст., при орошении насадки она увеличивается до 155 *мм* вод. ст. На рис. 108 показано влияние увеличения орошения на потерю напора. Измерения проводили в колонке диаметром 22 *мм* с высотой ректифицирующей части 400 *мм*, заполненной спиралями Вильсона размером 3 *мм*. Интересно отметить, что даже статическая задержка приводит к повышению давления. При орошении водой в количестве 1200 *мл/час* и скорости газа 1,5 *м/сек* был достигнут в соответствии с измерениями Киршбаума нижний предел скорости. Вплоть до этой нагрузки по жидкости кривые потери напора в зависимости от скорости газа имеют пологий подъем; при более высоких нагрузках по жидкости кривые становятся значительно круче. Все выше-

описанные измерения проводили при орошении водой в противотоке с воздухом [удельный вес воздуха при 20° и 760 *мм* рт. ст. равен 1,205; вязкость воды при 20°—1,0 градусов Энглера (°Е)]; при изменении характеристики компонентов имеют место иные соотношения. Рис. 109 дает представление о зависимости коэффициентов сопротивления $k_i$ от удельного веса газа и вязкости жидкости [168].

Данные о зависимости потери напора от типа и размера насадки при одинаковых условиях испытания указаны в табл. 32 [146].

*Таблица 32*

**Зависимость потери напора от типа и размера насадки**

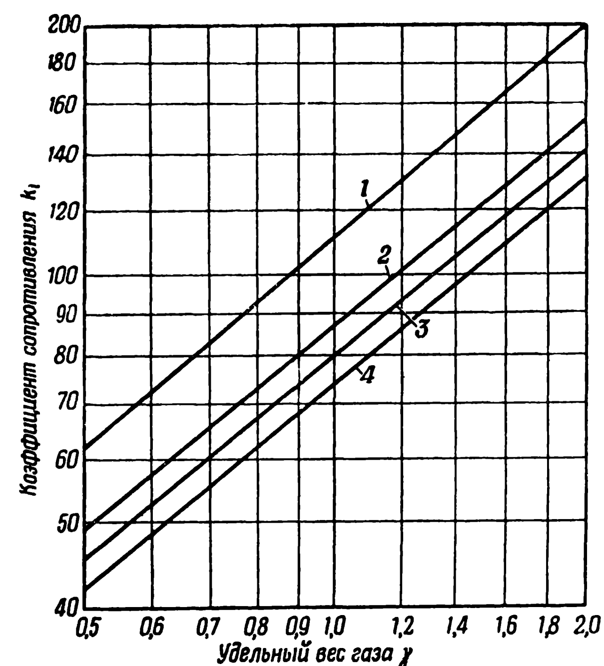
Диаметр колонки: 22 *мм*
Высота ректифицирующей части: 500 *мм*
Скорость пара (воздуха): 1,5 *м/сек*
Орошение (вода): 400 *мл/час*

| Тип насадки | Размер насадки, *мм* | Потеря напора, *мм* вод. ст. |
|---|---|---|
| Витки | 2×2×0,2 | 270 (предел захлебывания) |
| Кольца Рашига | 4×4×0,6 | 210 |
| Витки | 4×4×0,4 | 100 |
| Седловидная насадка | 6×6 | 65 |
| Спирали Вильсона | 3×3×0,4 | 60 |
| Кольца Рашига | 8×8×0,6 | 48 |
| Витки | 10×10×1,25 | 32 |
| Седловидная насадка | 8×8 | 24 |

На рис. 110 [180] и в табл. 33 [164] показано влияние свойств подлежащих перегонке веществ на потерю напора. Измерения, результаты которых представлены в табл. 33, проводили в колонке Олдершоу с 30 реальными ситчатыми тарелками и диаметром 28 *мм*. Для испытания были взяты вещества, существенно отличающиеся друг от друга по плотности и поверхностному натяжению при температуре кипения. В табл. 34 показана зависимость потери напора и пределов нагрузки для различных типов насадки от давления разгонки [152]. Из данных таблицы вытекает, что шариковая насадка обеспечивает нагрузку в сравнительно узких пределах и вызывает высокую потерю напора; это связано с тем, что шариковая насадка имеет большое пространственное заполнение — 74%. Насадка хэли-грид (см. главу 7.34), наоборот, обеспечивает широкий интервал и высокий верхний предел рабочих нагрузок

Р и с. 108. Зависимость потери напора для спиралей Вильсона размером 3 *мм* от скорости газа (воздуха) и от плотности орошения водой.

*А* — без статической задержки; *Б* — со статической задержкой.




Р и с. 109. Зависимость коэффициентов сопротивления $k_i$ орошаемой фарфоровой седловидной насадки размером 10×10 *мм* от удельного веса газа γ и вязкости орошения (°Е).

*1* — глицерин—вода (3 : 1), 4,58°Е; *2* — глицерин—вода (1 : 1), 1,97°Е; *3* — вода, 1,00°Е; *4* — без орошения.

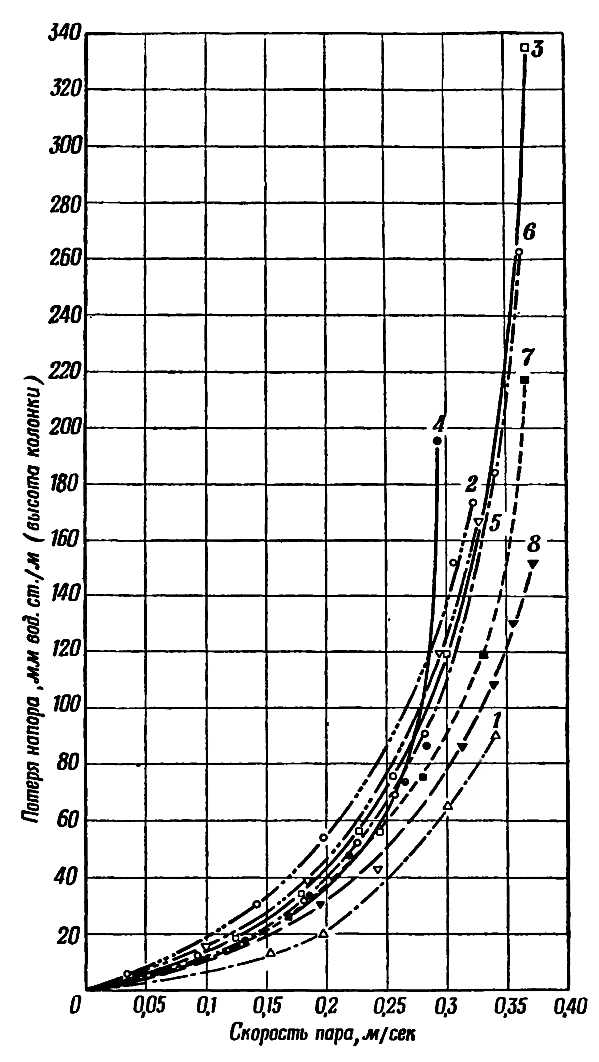



**Рис. 110.** Зависимость потери напора от скорости паров различных веществ (по данным Штаге).

*1* — этиловый спирт (△); *2* — хлороформ (○); *3* — бензол (□); *4* — гептан (●); *5* — диизопропиловый эфир (▽); *6* — дравинол (◇); *7* — толуол (■); *8* — этилацетат (▼).

*Таблица 33*

**Перепад давления в колонке Олдершоу с ситчатыми тарелками при ректификации веществ с различной плотностью и различным поверхностным натяжением [164]**

| *н*-Гептан | | Метилциклогексан | | Бензол | | Муравьиная кислота | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| нагрузка, *мл/час* | перепад давления на реальную тарелку, *мм* рт. ст. | нагрузка, *мл/час* | перепад давления на реальную тарелку, *мм* рт. ст. | нагрузка, *мл/час* | перепад давления на реальную тарелку, *мм* рт. ст. | нагрузка, *мл/час* | перепад давления на реальную тарелку, *мм* рт. ст. |
| 1000 | | 1000 | | 1000 | 0,76 | 200 | 0,88 |
| 1500 | 0,50 | 1500 | 0,62 | 1500 | 0,82 | 400 | 0,95 |
| 2000 | 0,53 | 2000 | 0,63 | 2000 | 0,84 | 600 | 1,02 |
| 2500 | 0,55 | 2500 | 0,65 | 2500 | 0,87 | 800 | 1,09 |
| 3000 | 0,57 | 3000 | 0,67 | 3000 | 0,91 | 1000 | 1,18 |
| 3500 | 0,60 | 3500 | 0,71 | 3500 | 1,00 | 1125 | 1,23 |
| 4000 | 0,64 | 4000 | 0,77 | 4000 | 1,11 | | |
| 4500 | 0,70 | 4500 | 0,85 | 4280 | 1,17 | | |
| 5000 | 0,77 | 5000 | 0,93 | | | | |
| 5230 | 0,80 | 5230 | 0,97 | | | | |

**Диаметр колонки 28 *мм*; ректифицирующая часть: 30 реальных тарелок**

| Вещество | $Kp_{760}$ | $\varrho_{20}$ |
|---|---|---|
| Бензол | 80,09 | 0,87895 |
| *н*-Гептан | 98,424 | 0,68368 |
| Муравьиная кислота | 100,75 | 1,2206 |
| Метилциклогексан | 101,10 | 0,76944 |

Примечание. Поверхностное натяжение на границе с воздухом при 20° составляет 20—40 *дин·см*$^{-1}$.

Для расчета необходимого диаметра колонки надо знать верхний предел скорости. На основании теоретических рассуждений Шумахер [169] рассчитал константы скорости $c_G$ для различных типов насадок по следующему уравнению[1]):

$$c_G = \gamma_R \cdot \frac{w_G^2}{d \cdot g_n}, \quad w_G = \sqrt{\frac{c_G \cdot d \cdot g_n}{\gamma_R}} \text{ м/сек}, \qquad (148)$$

[1]) См. также статью Кафарова В. В. и Бляхмана Л. И., ЖПХ, 3, 244 (1950).— *Прим. ред.*

*Таблица 34*

**Потеря напора и пределы рабочих нагрузок для насадок при различных давлениях [152]**

| Тип насадки | Размер, *мм* | Диаметр колонки 25 *мм*. Высота ректифицирующей части 1,07 *м* | 20 *мм* рт.ст. | | 50 *мм* рт. ст. | | 100 *мм* рт. ст. | | 150 *мм* рт. ст. | | 760 *мм* рт. ст | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | мин. | макс. | мин. | макс. | мин. | макс. | мин. | макс. | мин. | макс. |
| Хэли-грид | — | Потеря напора, *мм* рт. ст. | — | — | 5 | 28 | 5 | 28 | 6 | 27 | 1 | 27 |
| | | Предельная нагрузка, *г/час* | — | — | 1200 | 1650 | 650 | 1600 | 550 | 1100 | 500 | 5500 |
| Шариковая насадка | 3,6 | Потеря напора, *мм* рт. ст. | 6 | 26 | 5 | 32 | 6 | 35 | 5 | 32 | 3 | 27 |
| (неплотная упаковка) | | Предельная нагрузка, *г/час* | 450 | 700 | 500 | 900 | 700 | 1150 | 1000 | 1400 | 125 | 2500 |
| Шариковая насадка | 3,6 | Потеря напора, *мм* рт. ст. | 3,5 | 31 | 3,5 | 30 | 4 | 30 | 4 | 35 | 5 | 25 |
| (плотная упаковка) | | Предельная нагрузка, *г/час* | 380 | 720 | 620 | 900 | 800 | 1170 | 1000 | 1300 | — | — |
| Седловидная насадка | 6,3 | Потеря напора, *мм* рт. ст. | 2 | 8 | 1 | 8 | — | — | 2 | 8 | 2 | 8 |
| | | Предельная нагрузка, *г/час* | 450 | 800 | 600 | 1100 | — | — | 900 | 2200 | 2600 | 4800 |
| Стеклянные спирали | 6,3 | Потеря напора, *мм* рт. ст. | 1 | 5 | 1 | 5 | — | — | 1 | 5 | 1 | — |
| с 3 витками | | Предельная нагрузка, *г/час* | 450 | 900 | 800 | 1400 | — | — | 1000 | 2200 | 1200 | 1600 |
| Одинарные стеклянные | 6,3 | Потеря напора, *мм* рт. ст. | 2 | 14 | 3 | 14 | — | — | 3 | 18 | 2 | — |
| ные витки | | Предельная нагрузка, *г/час* | 450 | 900 | 970 | 1200 | — | — | 1450 | 2000 | 2400 | — |

где

$$\gamma_R = \frac{\gamma_D}{\gamma_F} = \frac{\text{Плотность пара, } кг/м^3}{\text{Плотность жидкости, } кг/м^3},$$

$w_G$ — верхний предел скорости, $c_G$ — константа скорости, $\gamma_R$ — приведенная плотность паров, $d$ — диаметр элемента насадки (*м*), $g_n$ — ускорение силы тяжести (9,81 *м/сек*²).

Это уравнение предполагает постоянную или почти постоянную вязкость паров и жидкости и учитывает влияние на предельную скорость типа насадки, размера насадки, плотности паров и плотности жидкости, однако в нем не учтено влияние вязкости паров, вязкости жидкости и поверхностного натяжения жидкости.

Для различных типов насадок определены следующие значения константы скорости $c_G$:

| | |
|---|---|
| Кольца Рашига . . . . . . . . . . . . . . | 0,01 |
| Кольца «Прим» . . . . . . . . . . . . . . . | 0,021 |
| Седловидная насадка . . . . . . . . . . . | 0,019 |
| Шариковая насадка . . . . . . . . . . . . . | 0,004 |

Для быстрого расчета искомой предельной скорости была разработана номограмма (табл. VIII/4, см. приложение, стр. 597), которой можно пользоваться следующим образом.

*Пример*. Необходимо определить предельную скорость паров при ректификации жирной кислоты $C_7$ нормального строения при 20 *мм* рт. ст. и использовании седловидной насадки размером 4 *мм*.

1. Определение необходимых данных:

$$c_G = 0{,}019,$$

$$\gamma_D = \frac{20}{398} \cdot 130 \cdot 0{,}01605 = 0{,}105 \text{ [по уравнению (32)]},$$

$$\gamma_R = \frac{\gamma_D}{\gamma_F} = \frac{0{,}105\ кг/м^3}{900\ кг/м^3} \text{ (при 20 мм рт. ст.)} =$$

$$= 0{,}0001165 \text{ или } \gamma_R = 0{,}1165 \cdot 10^{-3}.$$

2. Пользование номограммой.

На номограмме табл. VIII/4 пример показан пунктирной линией. Через точку пересечения вертикальной линии для константы скорости, равной 0,0190, и горизонтальной линии для диаметра $d$=4 *мм* проводят линию, параллельную наклонным линиям сетки. Из точки пересечения этой параллельной линии с вертикальной линией, соответствующей значению 0,12 для $\gamma_R$, проводят горизонтальную линию до вертикальной шкалы предельной скорости и отсчитывают на ней искомое значение 2,5 *м/сек*.

С такой предельной скоростью колонка работать, конечно, не может, поэтому обычно принимают скорость, соответствующую 50—70% от найденного значения (60% соответствует 1,5 *м/сек*).

Теперь рассмотрим следующий пример: пусть необходимо провести разгонку жирной кислоты $C_7$ нормального строения при остаточном давлении 20 *мм* рт. ст. и нагрузке 400 *г/час*. Необходимое поперечное сечение колонки на основании найденного значения предельной скорости определяют по следующему уравнению:

$$f=\frac{D\cdot 22\,400\cdot(273+t)\cdot 760}{w_D\cdot 3600\cdot 273\cdot p}\ см^2, \qquad (149)$$

где $f$ — поперечное сечение колонки (*см*²), $D$ — количество паров (*моль/час*), $t$ — температура перегонки (° C), $w_D$ — принятая скорость паров (*см/сек*), $p$ — давление перегонки (*мм* рт. ст.).

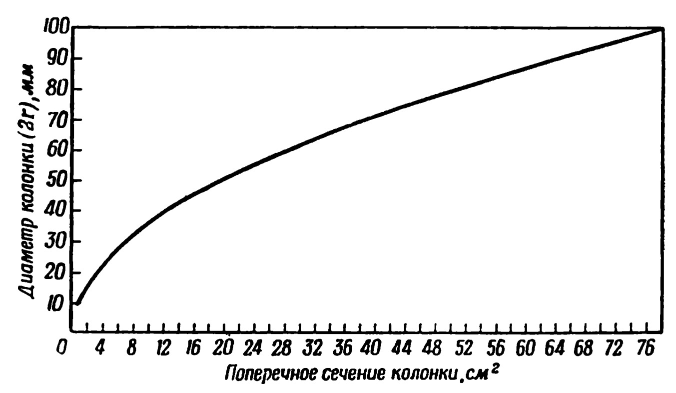



Рис. 111. Кривая для определения диаметра колонки по ее поперечному сечению в пределах ⌀ 10—100 *мм*.

После преобразования уравнение (149) принимает следующий вид:

$$f=\frac{D\cdot T}{w_D\cdot p}\cdot\frac{22\,400\cdot 760}{3600\cdot 273}=\frac{17{,}3\cdot D\cdot T}{w_D\cdot p}\ см^2. \qquad (150)$$

При нагрузке $D=400$ *г/час*$=3{,}4$ *моль/час* требуется следующее поперечное сечение колонки при $w_D=150$ *см/сек*:

$$f=\frac{17{,}3\cdot 3{,}4\cdot 399}{150\cdot 20}=7{,}9\ см^2. \qquad (151)$$

Отсюда требуемый радиус колонки будет равен:

$$r=\sqrt{\frac{f}{\pi}}=\sqrt{\frac{7{,}9}{3{,}14}}=1{,}6\ см. \qquad (152)$$

Величину диаметра можно определить из диаграммы на рис. 111, в которой на абсциссе отложено поперечное сечение колонки (*см*²) и на ординате — диаметр колонки (*мм*).

Для перегонки при атмосферном давлении уравнение (150) принимает вид:

$$f = \frac{0{,}0228 \cdot D \cdot T}{w_D}\ см^2. \qquad (153)$$

В целях сравнения произведем также расчет предельной нагрузки колонки диаметром 30 *мм* для перегонки *н*-гептана при атмосферном давлении. Предельная скорость при применении седловидной насадки размером 4 *мм* составляет 0,38 *м/сек*:

$$D = \frac{f \cdot w_D}{0{,}0228 \cdot T} = \frac{7{,}9 \cdot 38}{0{,}0228 \cdot 371} =$$
$$= 35{,}5\ моль/час \qquad (154)$$
$$= 3550\ г/час$$
$$= 5200\ мл/час$$

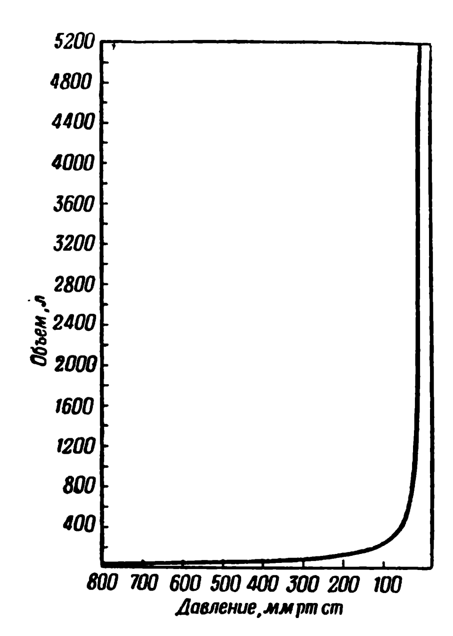



Рис. 112. Зависимость объема 1 моля паров фенола от давления.

Реальность таких больших нагрузок в колонке диаметром 30 *мм* доказывают измерения Коллинга [129]. Сравнительный расчет был проведен главным образом с целью показать, в какой сильной степени при перегонке при пониженном давлении увеличивается скорость паров и уменьшается нагрузка. Зависимость объема 1 моля паров фенола от давления наглядно показана на диаграмме (рис. 112). В диапазоне давлений от 800 до 100 *мм* рт.ст. разница в объемах паров незначительна, при давлениях же ниже 100 *мм* рт. ст. эта разность быстро возрастает.

Автору до сих пор не известны методы расчета предельной скорости паров для тарельчатых колонок лабораторного масштаба. Существующие уравнения для расчета промышленных колонн в этом случае неприменимы, так как дают значительные отклонения. Как показывает опыт, нагрузку тарельчатых колонок можно доводить примерно до $^1/_3$ нагрузки насадочных колонок того же диаметра; обусловлено это тем, что наличие жидкости на отдельных тарелках и сужение поперечного сечения в трубке для прохода паров вызывают большое гидравлическое сопротивление.

Гидравлику движения паров и жидкостей в насадочных колонках и на насадке подробно исследовал Барт [181, 182][1]), который

[1]) См. примечание на стр. 187.— *Прим. ред.*

отмечает, что элементы насадки с острыми краями вызывают вдвое и втрое более высокую потерю напора по сравнению с насадкой округленной формы.

## 4.12 ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Тепловые расчеты для лабораторной ректификации проводят редко ввиду того, что потребность в энергии здесь очень незначительна по сравнению с полупромышленными и промышленными установками. Поэтому обычно работу ведут с бóльшим или меньшим избытком тепла, а фактическую потребность регулируют при помощи электрического сопротивления. В лабораторной практике применяют также газ для целей обогрева при разгонке по Энглеру или для нагревания теплоносителей, например масляных, песчаных и металлических бань. При перегонке веществ с высоким давлением паров избегают применять газовый обогрев ввиду опасности перегрева, растрескивания аппаратуры и взрыва. В настоящее время используют преимущественно нагревание при помощи электрического сопротивления с закрытыми пластинчатыми нагревательными элементами и нагревательными устройствами, в которых спираль электрообогрева помещена в слое изоляции. Для более низких температур в последнее время применяют инфракрасные излучатели видимой и невидимой части спектра; их большим преимуществом является интенсивный радиационный обогрев [183]. Применение в лаборатории нагрева токами высокой частоты находится еще только в стадии проверки.

При периодическом режиме работы смесь, подлежащую разгонке, нагревают в кубе до температуры кипения. При дальнейшем нагревании (в соответствии с теплотой испарения смеси) происходит испарение. Скорость испарения зависит от количества тепловой энергии, подводимой в единицу времени. При непрерывной разгонке часть необходимого тепла сообщается питанию путем предварительного подогрева. Дальнейшая потребность в тепле покрывается за счет нагревания куба, поскольку при ректификации в колонне имеет место также и теплообмен.

Если мы общую потребность в тепле обозначим через $Q$, то тепловой баланс для отдельных видов перегонки выражается следующим образом без учета первоначального подогрева содержимого куба до температуры кипения:

I. Дистилляция

$$Q = Q_K = I_D + Q_V = Q_{K_0} + Q_V. \quad (155)$$

II. Ректификация

а) периодическая

$$Q = Q_K = I_D + I_R + Q_V = Q_{K_0} + Q_V, \quad (156)$$

б) непрерывная

$$Q = Q_K + Q_Z = I_D + I_R + Q_V = Q_{K_0} + Q_V, \qquad (157)$$

где $Q$ — общая потребность в тепле; $Q_K$ — количество тепла, подводимое в куб; $Q_Z$ — количество тепла, подводимое подогревателем при непрерывной разгонке; $I_D$ — теплосодержание дистиллата (в парообразном состоянии); $I_R$ — теплосодержание ороше-

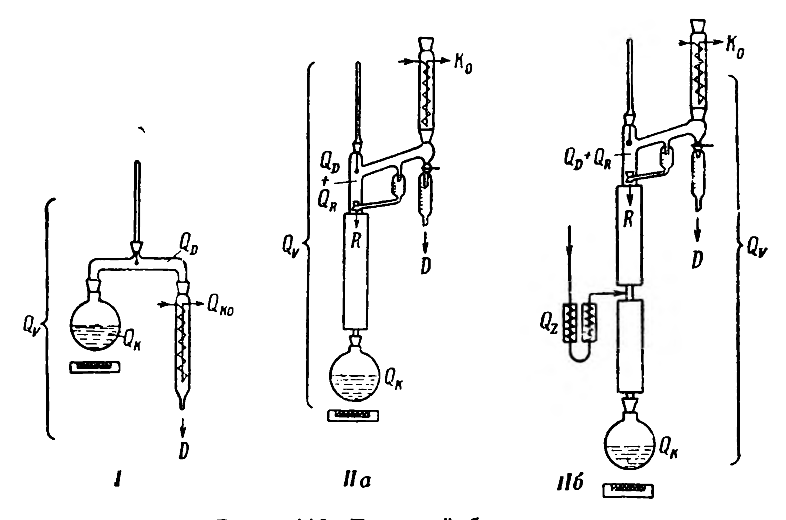



Рис. 113. Тепловой баланс.

*I* — при дистилляции; *IIa* — при периодической ректификации; *IIб* — при непрерывной ректификации.

ния в парообразном состоянии; $Q_V$ — теплопотери; $Q_{K_0}$ — отводимое в конденсаторе количество тепла для конденсации и охлаждения.

Эти уравнения справедливы при условии, что дистиллат и орошение охлаждены до той температуры, при которой смесь загружают в куб[1]). Более подробное объяснение приведенных соотношений дано на рис. 113.

Чтобы дать представление о количестве тепла, необходимого при лабораторной ректификации, проведен следующий примерный расчет.

*Цель ректификации*: необходимо разогнать смесь бензол — толуол, содержащую по 50 вес.% каждого компонента, при атмосферном давлении и с флегмовым числом 2 при нагрузке колонки 0,5 *кг/час* и загрузке 2 *кг* исходной смеси (20°).

---

[1]) Правильнее сказать, что приведенные уравнения справедливы, если пренебречь теплосодержанием отводимых дистиллата и кубового отхода или же включить их в теплопотери.— *Прим. ред.*

Для тепловых расчетов удобнее использовать весовые единицы, поскольку тепловые константы обычно приводят в расчете на 1 *кг* (табл. 35).

*Таблица 35*

**Характеристика компонентов**

| Компонент | $Kp_{760}$ | Теплоемкость $c_p$, *ккал/кг* | Теплота испарения $r$, *ккал/кг* |
|---|---|---|---|
| Бензол | 80,1 | 0,43 (50°) | 93,8 ($Kp_{760}$) |
| Толуол | 110,6 | 0,43 (50°) | 86,5 (109,7°) |

При расчетах было принято, что испаряется только бензол. В действительности же с повышением температуры куба будет, конечно, испаряться и некоторая часть толуола (вследствие изменения концентрации кубовой жидкости благодаря обогащению толуолом). Но поскольку теплота испарения толуола ниже теплоты испарения бензола, эта незначительная погрешность является благоприятной. Тепловые потери с трудом поддаются учету; к ним относится тепловое излучение от куба, головки колонки и главным образом самой колонки. Потери тепла, связанные с кубом, большей частью устраняют применением соответствующей теплоизоляции (см. главу 7.7). Ниже излагаются методы устранения теплопотерь в колонке.

1. Тепло, необходимое для нагревания смеси до 80,0°:

$$Q_K = B\,(t_2 - t_1)\,c_p + Q_V; \tag{158}$$

$$Q_K = 2\,(80-20)\,0{,}43 \text{ ккал} = 51{,}6 \text{ ккал} \tag{159}$$

$$+ \text{потери тепла } (10\%) = \underline{5{,}2 \text{ ккал}}$$

$$56{,}8 \text{ ккал}$$

2. Тепло, необходимое для испарения дистиллата и орошения[1]):

$$O_K = (E + R)\cdot r + Q_V; \tag{160}$$

$$Q_K = (0{,}5 + 1{,}0)\cdot 93{,}8 \text{ ккал/час} = 140{,}7 \text{ ккал/час} \tag{161}$$

$$+ \text{потери тепла } (10\%) = \underline{14{,}0 \text{ ккал/час}}$$

$$154{,}7 \text{ ккал/час}$$

$B$ — содержимое куба (*кг*), $t_2$ — конечная температура (°C), $t_1$ — температура загрузки (°C).

В качестве электрического эквивалента тепла принимают

$$1 \text{ квт-час} = 860 \text{ ккал.} \tag{162}$$

[1]) На рис. 113 дистиллат обозначен буквой $D$ (вместо $E$).— *Прим. ред.*

Поэтому для данного процесса ректификации требуется электрический подогреватель фактической мощностью

$$\frac{154,7}{860} = 0,18\ \textit{квт} = 180\ \textit{вт}. \qquad (163)$$

Если принять к.п.д. пластинчатого нагревательного элемента равным 60%, то его нужно снабдить номинальной мощностью 300 *вт*. При напряжении 220 *в* сила тока составит, следовательно, 1,36 *а*.

Таким образом, для нагревания жидкости в кубе до 80° потребуется

$$\frac{60 \cdot 56,8}{154,7} = 22,0\ \text{мин}. \qquad (164)$$

Потери тепла в колонке вследствие радиации обычно стремятся снизить путем применения теплоизоляционного кожуха из материалов с низкой теплопроводностью (см. главу 7.7), таких, как магнезия, асбест, минеральная и стеклянная вата [113]. Полностью устранить потери тепла обычно не удается (табл. 36). Измерения проводили на колонке диаметром 25,4 *мм* и высотой 30,5 *см*. Теплоизоляционный кожух был изготовлен из магнезии (85%); толщина стенки 25,4 и 50,8 *мм*. Разность температур $Kp_{760}$=25° (средняя температура помещения).

*Таблица 36*

**Потери тепла в колонке с теплоизоляционным кожухом из магнезии (85%)**

| Разность температур | | Толщина слоя изоляции | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 25,4 *мм* | | | 50,8 *мм* | | |
| $\Delta t$, °C | вещество | потери тепла | | конденсат, *мл/час* | потери тепла | | конденсат, *мл/час* |
| | | *кал/час* | *кал/см²* | | *кал/час* | *кал/см²* | |
| 55 | Бензол | 4 800 | 20 | 54 | 3450 | 14,3 | 42 |
| 85 | Толуол | 7 600 | 31,6 | 101 | 5400 | 22,4 | 73 |
| 151 | *п*-Цимол | 13 800 | 57,2 | 238 | 9800 | 40,7 | 170 |

Юнге [184] провел аналогичные измерения на колонке с эвакуированной рубашкой и на колонке с изоляцией из стеклянного волокна толщиной 50 *мм*. Результаты опытов, выраженные в виде потерь тепла (*кал/см²*) в зависимости от температуры внутри

колонки, приведены вместе с данными Роза [113] из табл. 36 на рис. 114.

При точных разгонках ни в коем случае нельзя пренебрегать тепловыми потерями колонок. «Дикую флегму», обусловленную этими потерями, можно, следовательно, устранить лишь путем компенсации потерь тепла с помощью нагревательного устройства

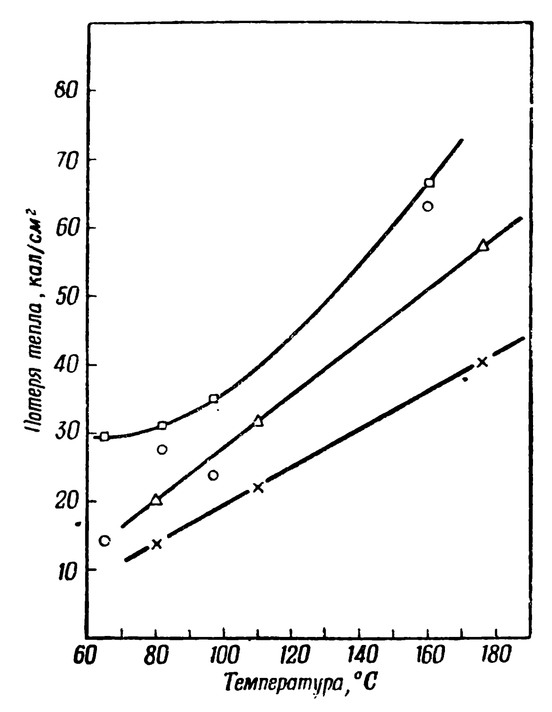



Рис. 114. Зависимость потери тепла (*кал:см*²) от температуры внутри колонки с изоляцией.

△ колонка с изоляцией из магнезии (85%), толщина слоя 25,4 *мм* (по данным Роза [113]); × колонка с изоляцией из магнезии (85%), толщина слоя 50,8 *мм* (по данным Роза [113]); ○ колонка с изоляцией из стеклянного волокна, толщина слоя 50 *мм* (по данным Юнга [184]); □ колонка с изоляцией в виде эвакуированного кожуха (по данным Юнга [184]).

в изоляционном кожухе. Только адиабатически работающая колонка может давать оптимальные и воспроизводимые результаты.

Необходимую величину нагрева для компенсации потерь тепла можно приближенно определить простым измерением в процессе перегонки. Если в колонке поддерживается адиабатический режим, то при отсутствии разницы в теплотах испарения компонентов количество орошения, замеряемое в головной части колонки,

будет равно количеству флегмы, стекающей в куб и замеряемой выше куба. Разность количеств орошения и флегмы составляет «дикую флегму», образующуюся вследствие потерь тепла по высоте колонки. Таким образом, в верхней части колонки определяют количество орошения (*мл/час*), а затем с помощью нескольких измерений счетчиком (рис. 99) определяют количество флегмы, стекающей в куб, и вычисляют среднее значение разности этих величин. Обогрев, необходимый для компенсации потерь тепла рассчитывают следующим образом:

$$Q = \frac{(R_{\text{куб}} - R_{\text{верх}}) \cdot \varrho \cdot r}{1000 \cdot 860} \text{ квт}, \qquad (165)$$

где $R_{\text{куб}}$— количество флегмы (*мл/час*), замеряемое на нижнем конце колонки; $R_{\text{верх}}$— количество орошения (*мл/час*), замеряемое в верхней части колонки; $\varrho$— плотность флегмы при средней температуре колонки; $r$ — теплота испарения флегмы (*кал/г*).

В результате этого расчета устанавливают необходимую мощность обогрева кожуха колонки; регулирование температуры внутри колонки производят автоматически посредством контактного термометра или, что еще лучше, воздухонаполненного термометра (см. главу 8.22).

В лаборатории, как правило, приходится работать со стеклянными приборами, поэтому можно рассчитывать на коэффициент теплопередачи лишь около $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *ккал/см²·час·°С*. При использовании обычных круглодонных колб при нормальных скоростях испарения имеется достаточная поверхность для теплопередачи. Это же относится и к конденсаторам; их следует подвергать расчетной проверке только в случае очень высоких тепловых нагрузок (см. гл. 7.4).

## 4.13 ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕГОНЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ И КРИВЫЕ РАЗГОНКИ

Обычно при лабораторной ректификации наряду с кривой температур кипения в качестве дополнительной характеристики дистиллата определяют плотность, показатель преломления, температуру затвердевания или плавления, а иногда также молекулярный вес и иодное число (рис. 115). Только одновременное определение нескольких показателей (особенно при аналитической разгонке) дает возможность точно оценить чистоту продукта. Разделение дистиллата на фракции лишь по температуре кипения приводит большей частью к ошибочному заключению [185].

Физико-химические константы разделяемых веществ обычно берут из известных справочников и руководств [16, 17, 186—189][1]),

[1]) Различные необходимые константы можно найти в следующих справочниках и справочных руководствах: «Теплофизические свойства веществ» под ред. проф. Варгафтика Н. Б., Госэнергоиздат, Москва — Ленинград

причем следует весьма критически относиться к приведенным там значениям. Иногда литературные данные значительно расходятся между собой. Даже для таких веществ, как бензол и 1,2-дихлорэтан, величина расхождения данных, приведенных в литературе, такова, что ею нельзя пренебречь. Как правило, предпочтение следует отдавать более поздним данным, поскольку можно предполагать, что они определены с максимально возможной точностью. Если теоретические значения констант чистых веществ нанести на диаграмму разгонки (рис. 91), то это существенно облегчает оценку полученных результатов.

К сожалению, очень часто в литературе отсутствуют необходимые данные о тех или иных свойствах веществ; в этих случаях возникает задача их определения. В связи с этим полезно сделать несколько указаний, которые ввиду изобилия материала не являются исчерпывающими.

Для характеристики плотности приняты следующие обозначения:

$\varrho_{15}^{15}$ — вес тела при 15°, деленный на вес такого же объема воды при 15°;

$\varrho_{20}^{20}$ — вес тела при 20°, деленный на вес такого же объема воды при 20°;

$\varrho_{4}^{20}$ — вес тела при 20°, деленный на вес такого же объема воды при 4°.

В Германии обозначение $\varrho_{20}$ (для $\varrho_{20}^{20}$) стало общепринятым, но часто применяют и другие обозначения[1]).

Круч и Хайн [190] приводят соответствующие методы для пересчета данных измерения.

Пусть, например, данные измерения плотности при помощи пикнометра при $t°$, отнесенные к плотности воды при той же температуре, дают значение $\varrho_t^t$. Если плотность отнести к воде при 4°, то получим

$$\varrho_4^t = \varrho_t^t \cdot k + 0{,}0012. \qquad (166)$$

Последний член представляет собой поправку на приведение результатов измерения к пустоте; значения константы $k$ для различных температур представлены в табл. 37.

---

(1956); «Справочник химика», т. II, Госхимиздат, Москва — Ленинград (1951); Голубев И. Ф., Вязкость газов и газовых смесей, Физматгиз, Москва (1959); Кэй Д., Лэби Т., Справочник физика-экспериментатора, Издатинлит, Москва (1949); Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители, Издатинлит, Москва (1958), и др. —*Прим. ред.*

[1]) В советской литературе удельный вес вещества при температуре $t°$ обычно принято относить к удельному весу воды при 4° и обозначать $d_4^t$. — *Прим. ред.*

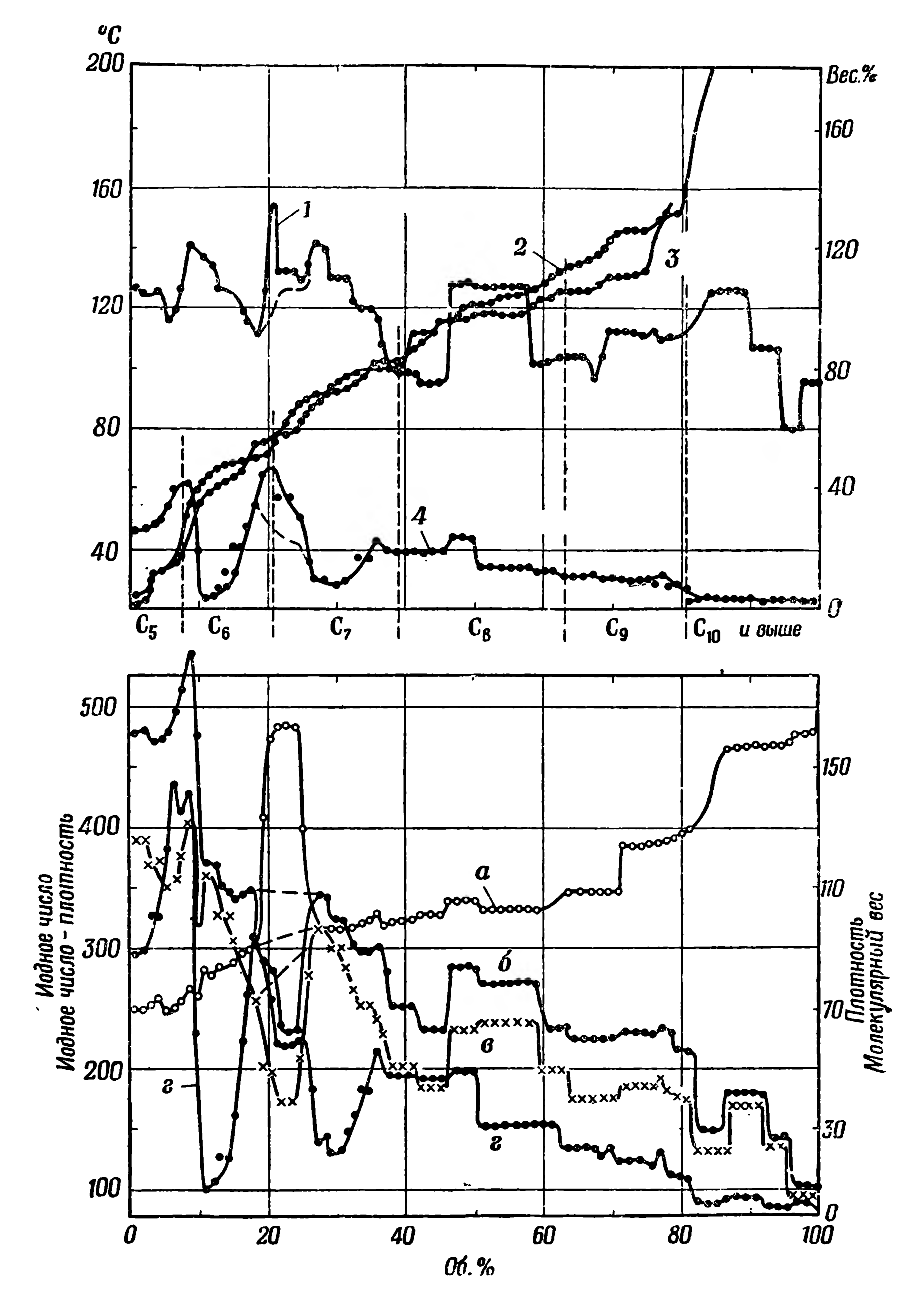



Рис. 115. Кривая разгонки и другие характеристики бензина.

1 — ненасыщенные углеводороды (вес. %) (суммарно); 2 — дистилляционная кривая (для гидрированных фракций); 3 — дистилляционная кривая (для негидрированных фракций); 4 — диеновые углеводороды (вес. %).
а — молекулярный вес; б — иодное число; в — иодное число—плотность; г — плотность.

Прибавляя поправку к значению плотности, измеренной при $t°$, получают плотность при 20°:

$$\varrho_4^{20} = \varrho_4^t + \varrho_4^t \cdot \alpha\,(t - 20), \qquad (167)$$

где $\alpha$ — коэффициент теплового расширения исследованной жидкости.

Подробные сведения о введении поправок к измерениям плотности с помощью ареометра, на весах Мора — Вестфаля и счетчиком Круча приведены в оригинальных работах [190].

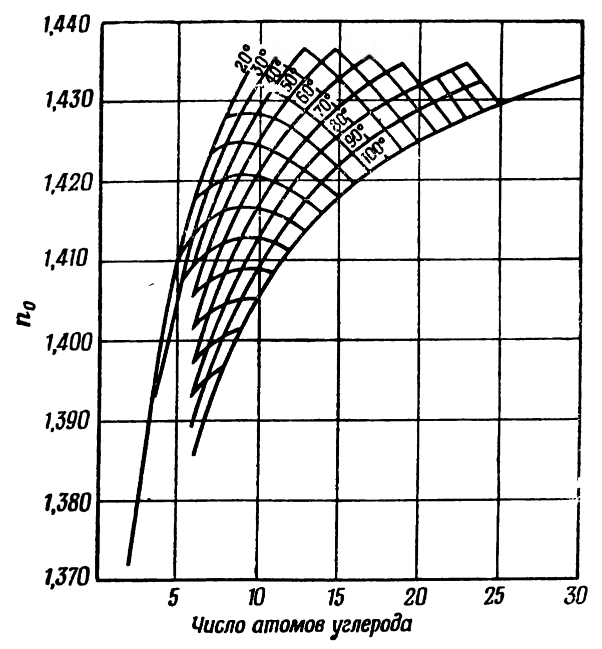



Рис. 116. Зависимость показателя преломления карбоновых кислот нормального строения от числа атомов углерода (гомологический ряд) для различных температур.

Для показателя преломления в справочниках обычно приводятся данные при различных температурах, поэтому можно применять интерполяцию. Если для гомологических рядов построить кривые зависимости показателя преломления от числа атомов углерода при различных температурах, то получаются (по Штаге) [191] равносторонние гиперболы. Используя эти соотношения, можно построить соответствующие диаграммы (рис. 116). Следует далее учитывать, что изменение температуры на 1° в среднем соответствует 5 единицам в четвертом знаке после запятой, поэтому

требуется очень точное измерение температуры в рефрактометре, по возможности с точностью до 1/10°. Лучше всего в потоке воды из термостата перед ее поступлением в рефрактометр включить измерительную ячейку с термометром, имеющим деления в 1/10° С.

При расчете ректификационных приборов и анализе процессов разделения чаще всего отсутствуют тепловые константы. В прекрасном обзоре с многочисленными ссылками на литературу Шпанглер [192] приводит различные эмпирические методы определения свойств веществ. Вязкость паров органических соединений можно рассчитывать по уравнению Фальковского [193].

*Таблица 37*

**Константа для пересчета значений плотности $\varrho_t^t$ в $\varrho_4^t$**

| °C | k | °C | k |
|---|---|---|---|
| 14 | 0,9981 | 19 | 0,9972 |
| 15 | 0,9979 | 20 | 0,9970 |
| 16 | 0,9978 | 21 | 0,9968 |
| 17 | 0,9976 | 22 | 0,9966 |
| 18 | 0,9974 | 23 | 0,9964 |

В случае проведения перегонки при атмосферном давлении необходимо постоянно следить за барометрическим давлением. Колебания барометрического давления порядка 20 *мм* рт. ст. могут изменить температуру кипения на 1° (например, для бензола). При условии, что барометр откалиброван по прецизионному барометру, необходимо вводить дополнительную поправку, учитывающую влияние температуры на столбик ртути и деформацию шкалы и включающую приведение измерений к 0°, поскольку, согласно определению, единица давления 1 *мм* рт. ст. соответствует температуре 0°. По номограмме Хойслера [194] можно без расчета непосредственно определить скорректированное барометрическое давление (табл. IX/4, см. приложение, стр. 598). Эта номограмма основана на уравнении:

$$b_0 = b \cdot [1 - (\alpha - \beta) \cdot t] \text{ мм рт. ст.,} \tag{168}$$

где $b_0$ — барометрическое давление с поправкой, $b$ — отсчитанное барометрическое давление, $\alpha$ — коэффициент расширения ртути (0,000182 на каждый °С), $\beta$ — коэффициент расширения шкалы (латунь 0,000019, стекло 0,000008), $t$ — комнатная температура (°С).

По инструкции стеклянные термометры (см. главу 8.21) при калибровке опускают в калибровочную жидкость до деления шкалы, соответствующего измеряемой температуре. Если ртутный столбик выступает из жидкости или паров, температуру которых измеряют, то надо ввести поправку на выступающий столбик. Для этой цели рядом с измеряющим (рабочим) термометром укрепляют вспомогательный термометр для измерения средней температуры выступающего столбика ртути. Поправку к температуре, показываемой рабочим термометром, находят по уравнению:

$$t_k = t + k \cdot a\,(t - t_0), \qquad (169)$$

где $t_k$ — исправленная температура рабочего термометра, $t$ — температура, показываемая рабочим термометром; $k$ — кажущийся коэффициент объемного расширения ртути в стекле:

для термометров из иенского стекла

№ 16 $k = 0{,}000157$,

№ 2954 $k = 0{,}000163$,

$a$ — высота выступающего столбика ртути, выраженная в градусах; $t_0$ — средняя температура выступающего столбика ртути, показываемая вспомогательным термометром.

Термометры для дистилляционных работ со стандартным шлифом по проекту немецкого стандарта DIN 12784 калибруют также и на постоянную глубину погружения (до нижнего края шлифа) (см. главу 8.21).

Для проведения в лаборатории перегонок различного типа оказались очень полезными печатные бланки карт опыта, в которые заносят отсчитываемые и измеряемые значения (табл. 38). На основании этих данных значительно упрощается составление диаграммы разгонки[1]). Указания по составлению диаграмм содержатся в немецком стандарте DIN 461.

Диаграмму разгонки можно составлять или по возрастанию отогнанного количества (рис. 117), или по возрастанию температуры (рис. 118). Первый тип диаграммы еще до сих пор используется для промышленных анализов многокомпонентных смесей (нефти, бензина), второй же тип диаграммы с температурой кипения в качестве ординаты и с отогнанным количеством дистиллата в качестве абсциссы уже вошел в употребление в международном масштабе. Целесообразно при составлении диаграмм соблюдать стандартные размеры. Для обычных анализов по перегонке применяют миллиметровую бумагу размером, обусловленным немец-

---

[1]) Присоединяясь к оценке полезности заполнения опытных карт стандартного образца, следует отметить, что их форма может быть изменена применительно к специфическим условиям разгонки (например, для экстрактивной ректификации).— *Прим. ред.*

*Таблица 38*

**Карта опыта**

| Номер заказа | Сотрудник | Номер опыта | Страница |
|---|---|---|---|
| Модель | | Дата | |
| Испытание | Давление, *мм* рт. ст. | | |
| Выноситель | | | |
| Загрузка куба | | | |

| | Колонка | ⌀ | Насадка |
|---|---|---|---|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| | Капли | = | *мл* |

| | | |
|---|---|---|
| Загрузка, *мл/г* | ϱ °C | Пробы *г/мл/мин* |
| Т. пл./Т. затв., °C | $n_D$ | Всего % *мл/г* |
| Пусковой период, мин. | Продолж.перег.,часы,мин. | Флегмовое число |
| Кубовый остаток | *мл/г* % | Потери % |
| Т. пл./Т. затв., °C | ϱ $n_D$ | Потеря напора, *мм* рт. ст. |

| № | Время | Температура верха | Температура куба | Температура в точке питания | Температура | Потеря напора | Давление, *мм* рт. ст. | Орошение | 1 *мл* | 2 *мл* | 3 *мл* | Плотность (°C) | $n_D$ | Т. затв., Т. пл. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | |

ким стандартом DIN A 4, а для обработки данных точной ректификации — бумагу размером по немецкому стандарту DIN A 2 или DIN A 1. Для более точного определения даже небольших ступенек на кривой температур кипения выбирают масштаб температур больше, чем масштаб количеств. Целесообразно (если при

этом не пострадает наглядность) наносить на диаграмму разгонки все измеренные значения, в том числе температуру куба и кривую изменения давления ректификации. После того как на основании

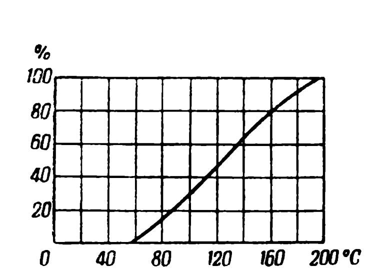



Рис. 117. Кривая разгонки с возрастанием количества дистиллата.

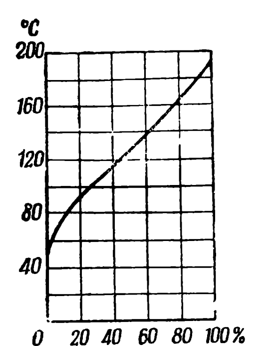



Рис. 118. Кривая разгонки с возрастанием температуры кипения.

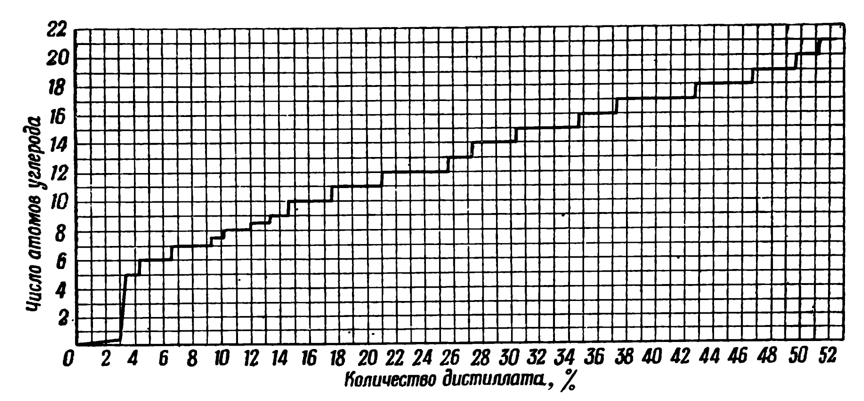



Рис. 119. Диаграмма разгонки сырой смеси кислот жирного ряда.

результатов измерений установлены определенные фракции, рекомендуется для большей наглядности диаграммы проводить жирные вертикальные линии, разграничивающие отдельные фракции. Соответствующий пример точной ректификации предгона разгонки кислот жирного ряда нормального строения при остаточном давлении 10 *мм* рт. ст. приведен на рис. 91. Для двойных смесей предложена удобная диаграмма, в которой по оси ординат отложен состав дистиллата, а по оси абсцисс — перегнанное количество (рис. 96).

Если диаграмму разгонки используют для изображения результатов разгонки смеси веществ одного гомологического ряда,

то полезно применить идеализированную диаграмму (рис. 119) [195]. Ее легко преобразовать в диаграмму распределения отдельных компонентов (рис. 120). Диаграммы с нанесением площадей по Майер-Грольману и Веселовскому [196] благодаря их наглядности также позволяют осуществлять быстрый анализ диаграмм разгонки многокомпонентных смесей, таких, как бензины, сланцевые масла, смолы и др., получаемых при разгонке по Энглеру. По этому методу по оси ординат наносят температуры, а по обеим сторонам оси абсцисс — количество дистиллата (в процентах), перегоняемое через каждые 10°. При этом на диаграмме образуются характерные участки, имеющие форму репы или луковицы. Слева от диаграммы наносят шкалу, соответствующую количеству дистиллата (в процентах), отогнанному до определенной температуры, а справа от диаграммы — количество дистиллата (в процентах) для определенного интервала температур. Так, например, в случае сырой нефти 180° будет означать температурный предел для бензина, а 325° — температурный предел для среднего масла. На рис. 121 дано сравнение диаграммы разгонки и диаграммы с нанесением площадей для сланцевого масла.

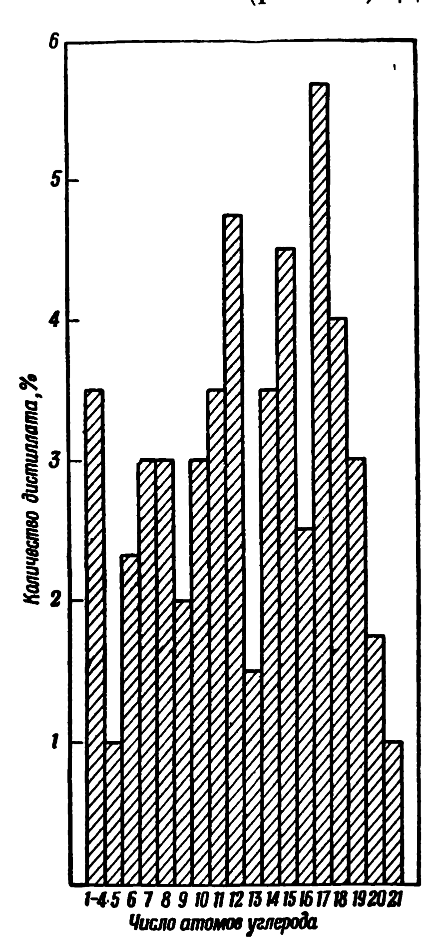



Рис. 120. Диаграмма распределения постоянно кипящих фракций по числу атомов углерода в сырой смеси кислот жирного ряда.

Диаграммы с нанесением площадей имеют следующие основные преимущества:

1) непосредственное сравнение количества кубового остатка (27%) с общим количеством дистиллата;

2) определение начала термического разложения по утолщению участка диаграммы, начиная с 320° и выше;

3) легкость сравнения результатов различных опытов по перегонке наложением диаграмм, нанесенных на кальку.

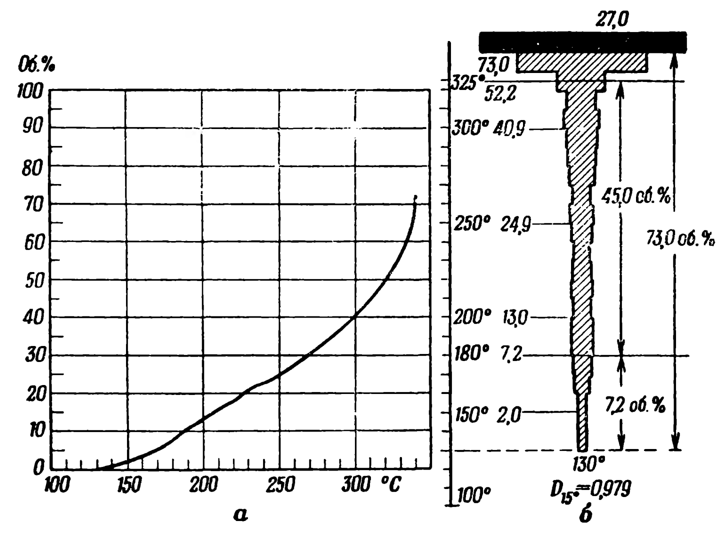



Рис. 121. Диаграмма разгонки (*а*) и диаграмма с нанесением площадей (*б*) для сланцевого масла.

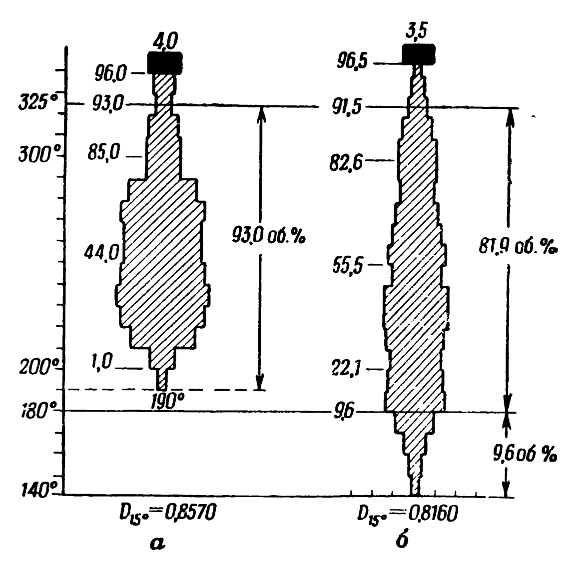



Рис. 122. Диаграмма с нанесением площадей для обычного дизельного топлива (*а*) и специального дизельного топлива (*б*).

Сравнение диаграмм с нанесением площадей, полученных в различных опытах по перегонке, также даст возможность быстрой и надежной их оценки. Так, на рис. 122 сравниваются диаграммы с нанесением площадей для обычного дизельного топлива (*а*) и для специального дизельного топлива (*б*).

## ЛИТЕРАТУРА


1. Sigwart K., «Destillation and Rektifikation» in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. I, S. 429—470, Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin (1951).
2. DIN 51751, DIN 51752.
3. Kuhn W., Helv. chim. Acta, **25**, 252—295 (1942); Kuhn W., Ryffel K., Helv. chim. Acta, **26**, 1693—1721 (1943).
4. Altenburg K., Kolloid-Z., **117**, 153—176 (1950).
5. Westphal W. H., Physik, Springer-Verlag, S. 224 (1947).
6. Wolf K. L., Theoretische Chemie, S. 362—378, Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1948).
7. Wirtz K., Z. Naturforsch., **3a**, 672—690 (1948).
8. Корнфельд М., Упругость и прочность жидкостей, Гос. изд. техн. теорет. литературы, Москва — Ленинград (1951).
9. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, Москва — Ленинград (1945).
10. Hückel W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. 2, S. 249, Akademische Verlagsges. Becker & Erler KG, Leipzig (1943).
11. Finck J. L., J. Franklin Inst., **233**, 51—70 (1942).
12. Staudinger H., Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, S. 12—13, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1955).
13. Stage H., Erdöl und Kohle, **3**, 478—490 (1950).
14. Hildebrand J. H., Rotarius S. J., Analytic. Chem., **24**, 770—773 (1952).
15. Mauser H., Kortüm G., Z. Naturforsch., 10 a/4, 317—322 (1955).
16. Dreisbach R. R., Pressure-volume-temperature relationship of organic compounds, 3. ed., Handbook Publ. Inc., Sandursky/Ohio (1952).
17. Dreisbach R. R., Physical properties of chemical substances, The Dow Chemical Company, Midland Michigan (1951—1953).
18. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, Москва (1949).
19. Stage H., Fette und Seifen, **53**, 677—682 (1951).
20. Stage H., Fette und Seifen, 55, 217—224 (1953).
21. Stage H., Müller E., Faldix P., Erdöl und Kohle, **6**, 375—380 (1953).
22. Stage H., Müller E., Faldix P., Chem. Techn., **6**, 31—36 (1954).
23. Stage H., Abschnitt 19 «Destillieren und Rektifizieren» in: Fortschritte der Verfahrenstechnik, 1952—1953, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1954).
24. von Weber U., J. prakt. Chem., **1/4**, 318—323 (1955).
25. Eblin P., J. chem. Educat., 27, 67 (1950).
26. Herington E. F. G., Martin J. F., Trans. Faraday Soc., **49/2**, 154—162 (1953).
27. Natelson S., Zuckerman J. L., Ind. Eng. Chem., analyt. Ed., **17**, 739—740 (1945).
28. Putman J. L., Coke and Gas, **13**, 365—369 (1951).

29. Henning F., Stock A., Z. Physik, 5, 226 (1921).
30. Smith, Menzies, Z. physik. Chem., 75, 501 (1911).
31. Eucken A., Suhrmann R., Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, S. 100—106, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig (1948).
32. Kortüm G., Moegling D., Woerner F., Chemie-Ing.-Techn., 22, 453—457 (1950).
33. Gould C., Holzman G., Niemann C., Analytic. Chem., 19, 204—206 (1947).
34. Wiberley F. J., Siegeriedt R. K., Benedetti-Pichler A. A., Mikrochem., Verein. Mikrochim. actor, 38, 471—475 (1951).
35. Péter M., Magyar Kémiai Folyóirat, 10, 295—300 (1953). Referat: Chem. Techn., 6, 307 (1954).
36. Pearson D. E., J. chem. Educat., 28, 60—62 (1951).
37. English W. D., J. Am. Chem. Soc., 74, 2927—2928 (1952).
38. Dühring U., Wiedem. Ann., 11, 163 (1880); 52, 556 (1894).
39. von Rechenberg C., Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Selbstverlag von Schimmel & Co., Miltitz (1923).
40. Jantzen E., Erdmann W., Fette und Seifen, 54, 197—201 (1952).
41. Киреев В. А., ЖПХ, 7, 1—15 (1934).
42. Antoine C., C. R. hebd. Seances Acad. Sci., 107, 681, 836, 1143—1145 (1888).
43. Thomson G. W., Chem. Rev., 38, 1—39 (1946).
44. Plank R., Chemie-Ing.-Techn., 22, 433—436 (1950).
45. Baehr H. D., Chemie-Ing.-Techn., 25, 717—720 (1953).
46. Schwab G. M., Z. f. angew. Chem., 43, 155—156 (1930).
47. Stange R., Chem. Techn., 5, 78—79 (1953).
48. D'Ans J., Lax E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag (1949).
49. Stage H., Juilfs J., Chemiker-Ztg., 77, 511, 538, 575 (1953); 78, 43, 112, 182, 217 (1954).
50. Wittenberger W., Chemiker-Ztg., 76, 371—373 (1952).
51. Bergholm A., Svensk Kem. Tidskr., 60, 96 (1948).
52. Hoffmann W., Florin F., Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn., 47—51 (1943).
53. Cox E. R., Ind. Eng. Chem., 15, 592—593 (1932).
54. Davis D. S., Ind. Eng. Chem., 17, 435 (1925).
55. Calingart G., Davis D. S., Ind. Eng. Chem., 17, 1287 (1925).
56. Faldix P., Stage H., Chem. Techn., 5, 526—528, 718—719 (1953).
57. Plank R., Forschung, 7, 161—173 (1936).
58. Торман К., Перегонка и ректификация, 2-е изд., Химтеоретиздат, Москва (1935).
59. Matz W., Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt/Main (1949).
60. Kortüm G., Buchholz-Meisenheimer H., Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer-Verlag (1952).
61. Бошнякович Ф., Теоретическая термодинамика, т. 1—2, Госэнергоиздат, Москва — Ленинград (1955—1956).
62. Florin F., Brennstoff-Chem., 33, 161—166 (1952).
63. McCabe W. L., Thiele E. W., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 17, 605 (1925).
64. Розенгарт М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, Москва — Ленинград (1951).

65. Orlicek A. F., Pöll H., Hilfsbuch für Mineralöltechniker, Band I, Springer-Verlag, Wien (1951).
66. Umstätter H., Flaschka H., Erdöl, Kohle, 1, 151—157 (1948).
67. Rose E., Ind. Eng. Chem., 33, 596 (1941).
68. Трегубов А. М., Теория перегонки и ректификации, 3-е изд., Гостоптехиздат, Баку (1946).
69. Richter H., Öl und Kohle, 40, 282—288 (1944).
70. Melpolder F. W., Headington C. E., Ind. Eng. Chem., 39, 763—766 (1947).
71. Hawkins J. E., Brent J. A., Ind. Eng. Chem., 43, 2611—2621 (1951).
72. Kortüm G., Chemiker-Ztg., 74, 151—154 (1950).
73. Carlson H. C., Colburn A. P., Ind. Eng. Chem., 34, 581 (1942).
74. Orlicek A. F., Oesterr. Chemiker-Ztg., 50, 86 (1949).
75. van Laar J. J., Lorenz R., Z. anorg. Chem., 145, 239 (1925); Z. physik. Chem., 72, 723 (1910); 83, 599 (1913).
76. Margules M., Wien. Sitz. Ber., 104, 1243 (1895).
77. Landolt — Börnstein — Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. u. Ergänzungsbände, Springer-Verlag, Berlin.
78. Kirschbaum E., Destillier- und Rektifiziertechnik, 2. Aufl., Springer-Verlag (1950).
79. Jacobs J., Destillier-Rektifizier-Anlagen, Verlag von R. Oldenbourg, München (1950).
80. Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 20, 743 (1928).
81. Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 4, 232 (1932).
82. Gillespie D. C., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 18, 575 (1946).
83. Jones C. A., Schoenborn E. M., Colburn A. P., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 35, 666 (1943).
84. Colburn A. P., Schoenborn E. M., Shilling D., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 35, 1250 (1943).
85. Ju Chin Chu, Kharbanda O. P., Brooks R. F., Wang S. H., Ind. Eng. Chem., 46, 754—761 (1954).
86. Othmer D. F., Ten Eyck E. H., Tolin S., Equilibrium flash vaporization of petroleum crudes or fractions, Vortrag auf dem Welt-Erdöl-Kongreß (1951). Section III.
87. Schäfer W., Stage H., Chemie-Ing.-Techn., 21, 418—421 (1949).
88. Stage H., Baumgarten J. S., Öl und Kohle, Gemeinsch. Brennstoff-Chemie, 40, 126—128 (1944).
89. Othmer D. F., Morley F. R., Ind. Eng. Chem., 38, 751 (1946).
90. Junghans W., Weber U., v., J. prakt. Chem., 4/2, 265—273 (1955).
91. Sieg H., Chemie-Ing.-Techn., 22, 322—326 (1950).
92. Scatchard G., Raymond C. H., Gilman H. H., J. Am. Chem. Soc., 60, 1275 (1938).
93. Kortüm G., Moegling D., Woerner F., Chemie-Ing.-Techn., 22, 453—457 (1950).
94. Reinders W., de Minjer H., Recueil Trav. chim. Pays Bas, 59, 207 (1951).
95. Kortüm G., Freier H. J., Woerner E., Chemie-Ing.-Techn., 25, 125—133 (1953).
96. Redlich O., Kister A. T., Ind. Eng. Chem., 40, 341 (1948).
97. Herington E. F. G., J. Inst. Petroleum, 37, 457 (1951); Hamer D. F. O., et al., Ind. Eng. Chem., 42, 120 (1950).
98. Kolling H., Chemie-Ing.-Techn., 24, 405—411 (1952).
99. Bowman J. R., Cichelli M. T., Ind. Eng. Chem., 41, 1985 (1949).
100. Junge C., Chem. Techn., 8, 579—588 (1956).
101. Bowman J. R., Briant R. C., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 39, 745—751 (1947).

102. Kirschbaum E., Chemie-Ing.-Techn., 21, 293—295 (1949).
103. Thormann K., Chem. Techn., 2, 255—256 (1950).
104. Zuiderweg F. J., Chemie-Ing.-Techn., 25, 297—308 (1953).
105. Rose A. et al., Ind. Eng. Chem., 42, 1876—1879 (1950).
106. Stage H., Schultze Cg. R., Öl und Kohle, Nr. 5/6, 90—95 (1944).
107. Walsh T. J. et al., Ind. Eng. Chem., 45, 2629—2633 (1953).
108. Schäfer W., Angew. Chem., Teil B. 19, 251—253 (1947).
109. Fischer W., Chemie-Ing.-Techn., 23, 116 (1951).
110. Matz W., Angew. Chem., Teil B, 19, 131—134 (1947).
111. Hilberath F., Öl und Kohle, 39, 875—886 (1943).
112. Bragg L. B., Lewis J. W., Wld. Petroleum, 14, 61 (1943).
113. Rose A., Rose E. et al., Distillation, Interscience Publishers Inc., New York (1951).
114. Rose A., Ind. Eng. Chem., 33, 594 (1941).
115. Fenske M. R., Tongberg S. O., Quiggle D., Ind. Eng. Chem., 26, 1169 (1934).
116. Pohl H., Erdöl und Kohle, 5, 291—294 (1952).
117. Edye E., Chemie-Ing.-Techn., 27, 651—660 (1955).
118. Sizmann R., Stuke B., Chemie-Ing.-Techn., 27, 669—675 (1955).
119. Stuke B., Chemie-Ing.-Techn., 25, 677—682 (1953).
120. Krell E., Silikattechnik, 3, 393—399 (1952).
121. Chilton T. H., Colburn A. P., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 27, 255—260, 904 (1935).
122. Carney Th. P., Laboratory fractional distillation, Verlag The MacMillan Company, New York (1949).
123. Haldewanger K., Chemie-Ing.-Techn., 23, 437—440 (1951).
124. Underwood A. J. V., J. Inst. Petrol., 29, 147—156 (1943).
125. Merkel F., Arch. f. Wärmew. u. Dampfk. Wesen, 10, 13—17 (1929).
126. von Weber U., Chem. Techn., 2, 241—246 (1950).
127. von Weber U., in Gildemeister E., Hofmann Fr., Die ätherischen Öle, 4. Aufl., bearb. von Treibs W., Bd. I, Akademie-Verlag, Berlin (1956).
128. Robinson C. S., Gilliland E. R., Elements of fractional distillation, S. 476—478, Verlag McGraw-Hill Book Company Inc. (1950).
129. Kolling H., Chemie-Ing.-Techn., 22, 405—411 (1952).
130. Orlicek A. F., Sattler-Dornbacher E., Chemie-Ing.-Techn., 25, 293—296 (1953).
131. Hausen H., Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechnik, 14, 17—20 (1942).
132. Kirschbaum E., Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechnik, 21, 293 (1949).
133. Bonilla C. E., Trans. Amer. Inst. chem. Engr., 37, 669 (1941).
134. Haase R., Lang H., Chemie-Ing.-Techn., 23, 313—320 (1951).
135. Kohrt H. U., Angew. Chem., Teil B. 20, 117—124 (1948).
136. Hausen H., Z. angew. Physik, 4, 41—51 (1952).
137. van Wijk W. R., Thijssen H. A. C., Chem. Eng. Sci., 1, 121—123 (1952).
138. Львов С. В., ДАН СССР, 57, 375—378 (1947).
139. Krell E., Chem. Techn., 4, 200—207 (1952).
140. Thormann E., Dechema-Erfahrungsaustausch, Trennen flüssiger Mischungen, Destillieren, Betriebstechnik, Dechema, Frankfurt/Main, August, 1952.
141. Colburn A. P., Trans. Amer. Inst. chem. Engr., 37, 805 (1941).
142. Underwood A. J. V., Chem. Eng. Progr., 44, 603 (1948).
143. Fenske M. R., Ind. Eng. Chem., 24, 482 (1932).
144. Harbert W. D., Ind. Eng. Chem., 37, 1162 (1945).
145. Fuchs O., Chemie-Ing.-Techn., 25, 377—385 (1953).

146. Krell E., Silikattechnik, 3, 393—399 (1952).
147. Murch D. P., Ind. Eng. Chem., 45, 2616—2621 (1953).
148. Kirschbaum E., Angew. Chem., Teil B, 19, 13—14 (1947).
149. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Сергиенко С. Р., Тарасова Г. А., Платэ А. Ф., ЖОХ, 12, 112—123 (1942).
150. Бушмакин И. Н., Лызлова Р. В., ЖПХ, 25, 303—312 (1952).
151. Perktold F., Angew. Chem., Teil B, 19, 184—185 (1947).
152. Myles M., et al., Ind. Eng. Chem., 43, 1452—1456 (1951).
153. Allenby O. C. W., L'Heureux C., Analytic. Chem., 22, 1340 (1950).
154. Haldenwanger H., Chemie-Ing.-Techn., 23, 437—440 (1951).
155. Struck R. T., Kinney C. R., Ind. Eng. Chem., 42, 77—82 (1950).
156. Feldmann J. et al., Ind. Eng. Chem., 41, 1032—1036 (1949).
157. Fenske M. R., et al., Ind. Eng. Chem., 42, 649 (1950).
158. Willingham Ch. B., Sedlak V. A., J. Res. nat. Bur. Standards, 45, 315—317 (1950).
159. Dreyer R., Martin W., von Weber U., J. prakt. Chem., 4/1, 5/6, 324—328 (1955).
160. Feldmann J., et al., Ind. Eng. Chem., 45, 214 (1953).
161. Richter H., Öl und Kohle, 40, 67—68 (1944).
162. Schultze Gg. R., Stage H., Öl und Kohle, 40, 68 (1944).
163. Carlswell, Ind. Eng. Chem., 18, 294 (1926).
164. Collins F. C., Lantz V., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 18, 673—677 (1946).
165. Naumann K., Leibnitz E., Chem. Techn., 8, 458—471 (1956).
166. Оболенцев Р. Д., Фрост А. В., Нефт. хозяйство, 25. № 8, 35—45 (1947).
167. von Weber U., Persönliche Mitteilung.
168. Mach E., VDI-Forschungs-Heft, 375, Nov./Dez., 1935.
169. Schumacher R., Erdöl und Kohle, 2, 501—508 (1949).
170. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, Издатинлит, Москва (1951—1952).
171. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1947).
172. Pestemer M., Angew. Chem., 63, 118—122 (1951).
173. Бушмакин И. Н., Лызлова Р. В., Авдеева О. И., ЖПХ, 25, 287—302 (1952).
174. Stage F., Angew. Chemie, Teil B., 19, 182 (1947).
175. Schultze Gg. R., Stage H., Über die Wirksamkeit der neuen Normalkolonne des «Ausschusses für Laboratoriumsdestillation», Fiat-Report, Nr. 1133, vom 23/XII, 1947.
176. Sigwart K., «Destillation und Rektifikation» in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 1, Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik, S. 429—470, Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin (1951).
177. Thormann K., Dechema-Erfahrungsaustausch, Arbeitsmethoden und Geräte «Destillieren und Rektifizieren», Dechema, Frankfurt/Main, Sept. 1950.
178. Kirschbaum E., Chemie-Ing.-Techn., 25, 592—594 (1953).
179. Heckmann C. J., Krell E., Chem. Techn., 5, 699—704 (1953).
180. Stage H., Aus einem Prospekt über Labodest Baukasten-Destillationsgeräte, Zchg. Nr. 741, 98, 156.
181. Barth W., Chemie-Ing.-Techn., 23, 289—293 (1951).
182. Barth W., Chemie-Ing.-Techn., 26, 29—34 (1954).
183. Borchert R., Jubitz W., Infrarotstrahler zur Erwärmung, Trocknung und Aushärtung, Bd. 5, VEB Verlag Technik, SVT, Berlin (1951).
184. Junge C., Chem. Techn., 6, 37—38 (1954).

185. G r o s s e-O e t r i n g h a u s H., Erdöl und Kohle, 1, 273—280 (1948).
186. D'A n s-L a x J., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin (1949).
187. S t a u d e H., Physikalisch-chemisches Taschenbuch, Band I und II, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig (1945/1949).
188. K o g l i n W., Kurzes Handbuch der Chemie, Bd. 5, Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1951).
189. P e r r y J. H., Chemical Engineers' Handbook, 3. Aufl., New York (1950); T i m m e r m a n n s J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic compounds, Amsterdam (1950).
190. K r u t z s c h J., H e i n W. H., Pharmazie, 6 (19), 199—202.
191. S t a g e H., Fette und Seifen, 55, 284—290 (1953).
192. S p a n g l e r H., Dechema-Monographie, Bd. 16, Nr. 183—199, S. 60—63.
193. Ф а л ь к о в с к и й В. Б., ЖФХ, 27, 768—770 (1953).
194. H ä u s s l e r W., Die Technik, 9, 51—52 (1954).
195. K r e l l E., Chem. Techn., 4, 200—207 (1952).
196. M e i e r-G r o l m a n F. W., W e s o l o f s k y F., Öl und Kohle. 39, 297—300 (1941).

# 5 МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

После того, как произведены предварительные расчеты процесса разделения, следует решить вопрос о методе его проведения. Выбор метода разделения определяют такие показатели, как имеющееся количество смеси и необходимая производительность колонки, а также требования, предъявляемые к чистоте дистиллата. При этом следует учитывать свойства веществ, содержащихся в смеси, а также аппаратурные и энергетические возможности.

## 5.1 КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНОЙ СМЕСИ

Очевидно, что размеры аппаратуры для разделения должны находиться в прямой зависимости от количества смеси, подлежащей разделению. В случае необходимости можно, конечно, переработать большое количество смеси и на маленькой аппаратуре, затратив на это много времени. Можно и на большой аппаратуре разделить небольшое количество смеси, что приведет к значительному остатку и потерям. В лабораторной технике могут встретиться задачи разделения, относящиеся к микротехнике, где количество измеряется миллиграммами, а также относящиеся к полупромышленным методам, где перерабатывают 5—10 *кг/час*.

### 5.11 Микро- и полумикроперегонка

В препаративной микротехнике обычно работают с количествами веществ менее 0,1 *г*. Вследствие специфических физических свойств жидкости разделение таких малых количеств смеси сопряжено со значительными трудностями. Поэтому к микрометоду в ректификации относят разделение смеси в количестве до 5 *мл*, а к полумикрометоду — в количестве до 50 *мл*. При этом необходимо проводить четкое разграничение между простой дистилляцией, фракционированной (дробной) разгонкой и ректификацией.

Для дистилляции веществ в количестве от нескольких миллиграммов до 1 *мл* находят применение дистилляционные капилляры, трубки с шариковым расширением и небольшие колбы. Для количеств от 1 до 25 *мл* целесообразно применять незаполненные колон-

ки с малой задержкой, такие, как колонки с концентрическими трубками (щелевые колонки) и роторные колонки, в то время как для количеств 25—50 *мл* уже можно применять насадочные полумикроколонки.

На приборе, описанном Боденгеймером [1], можно фракционировать смеси в количествах, измеряемых миллиграммами (рис. 123). Трубку *1*, суженную на одном конце до 1 *мм*, помещают в нагревательный блок *4*. Температуру измеряют двумя стеклянными термометрами. Исследуемую пробу жидкости помещают

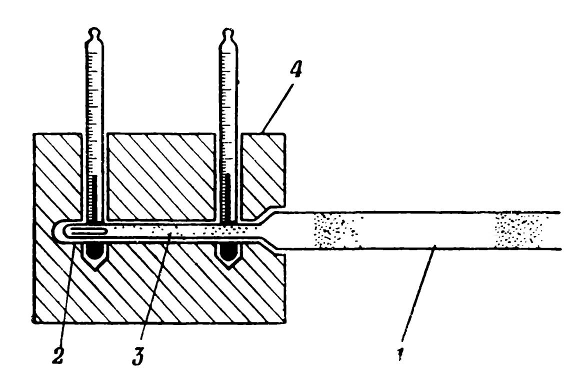



Рис. 123. Прибор Боденгеймера для микродистилляции.

*1* — конденсационная трубка; *2* — капилляр с пробой жидкости; *3* — стеклянный порошок; *4* — нагревательный блок с двумя термометрами.

в капилляр *2*, а остальной объем трубки до выхода ее из нагревательного блока заполняют стеклянным порошком *3*. Поверхность части трубки, выступающей из блока, шлифованием делают матовой. Температуру в нагревательном блоке повышают равномерно со скоростью 4—6°С/*мин*. При приближении температуры к точке кипения следует наблюдать за появлением жидкости в конденсационной части трубки *1*. В момент достижения температуры кипения стекло трубки *1* в месте появления жидкости становится прозрачным. После проведения предварительных опытов на известных веществах можно оценить количество дистиллата по длине смоченной (прозрачной) поверхности трубки *1*. Для получения последующих фракций нагревают первую фракцию так, что она конденсируется дальше от нагревательного блока, для чего трубку на конце охлаждают смоченной фильтровальной бумагой. Этим методом можно определить температуры кипения с точностью до 1—2°.

Для количеств 0,05—0,5 *мл* применяют, как правило, трубку с шариковым расширением (рис. 124). Для заполнения трубки

исходной смесью применяют следующий метод: шарик нагревают, и после охлаждения жидкость благодаря образовавшемуся раз-

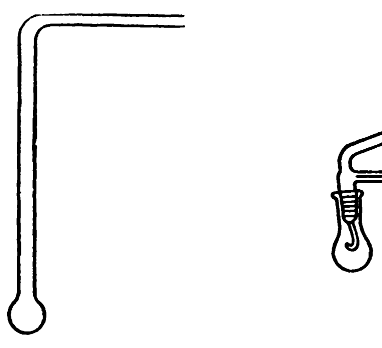


Рис. 124. Трубка с шариковым расширением для микродистилляции.

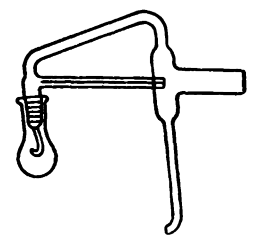


Рис. 125. Микродистилляционный прибор Кленка для загрузок 0,5—4,0 *мл*.

режению втягивается в трубку. Заполнение можно также производить посредством капиллярной пипетки. В микроаппарате

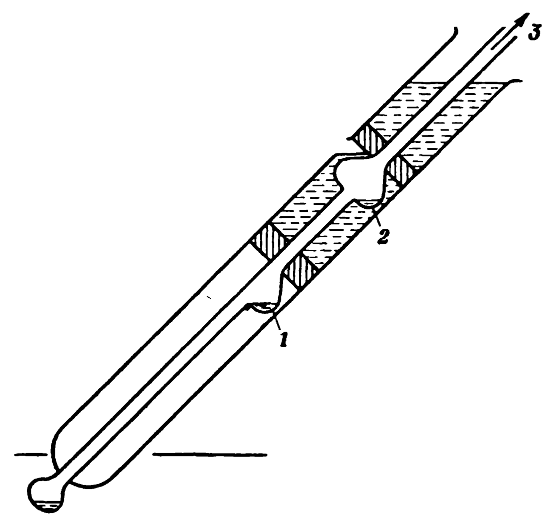



Рис. 126. Прибор Бабкока для микродистилляции в вакууме.

Кленка [2] для количеств 0,5—4 *мл* имеется маленькая платиновая сеточка для защиты от разбрызгивания (рис. 125). Аппарат обладает тем существенным преимуществом, что исходную смесь мож-

но легко ввести в куб, присоединяемый к аппарату посредством шлифа. Перегонку в вакууме можно также осуществить в микромасштабе. На рис. 126 показан прибор Бабкока [3], в котором можно получить три фракции: *1*, *2* и *3*. Френкель, а также Эллис и Вейганд в своих аппаратах (рис. 127 и 128) применили вращающиеся вакуумные приемники. Любое количество фракций можно получать на аппарате Креля для микроректификации (рис. 129). Этот небольшой аппарат можно применять как для работы при атмосферном давлении, так и в вакууме, видоизменяя его в зависимости от количества жидкости. При количестве 1—2 *мл* целесообразно работать с пустой трубкой, но в случае необходимости



Рис. 127. Микродистилляционный прибор Френкеля с вращающимся приемником.

Рис. 128. Микродистилляционный прибор Эллиса—Вейганда со вставным холодильником и вращающимся приемным устройством.

можно вставить сверху одну или две конические проволочные сетки, защищающие от брызг и дающие определенный эффект разделения. При количестве жидкости 3—5 *мл* применяют насадку из стеклянных колец Рашига или спиралей 4 × 4 *мм*, а при количестве 5—10 *мл* — насадку из спиралей 2 × 2 *мм*, которые укладывают на коническую проволочную сетку.

Ректификацию проводят вначале при закрытом кране точной регулировки до тех пор, пока не установится постоянная температура в верхней части колонки, после чего посредством регулирования отбора краном через капилляр можно работать с любым отбором, при любых флегмовых числах. Таким образом удается провести воспроизводимо точный анализ небольшой пробы жидкости по температурам кипения.

Колонка с елочным дефлегматором в противоположность трубчатым колонкам без насадки (рис. 130) обладает вследствие многочисленных наколок развитой поверхностью, что позволяет также поддерживать центральное стекание флегмы.

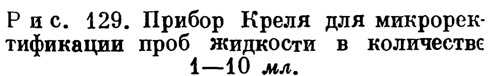


Рис. 129. Прибор Креля для микроректификации проб жидкости в количестве 1—10 *мл*.

1 — капилляры; 2 — проволочные сетки.

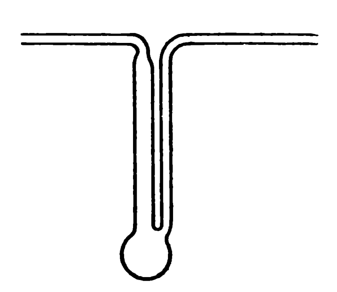


Рис. 130. Микродистилляционная трубка Дадина и Коппера.

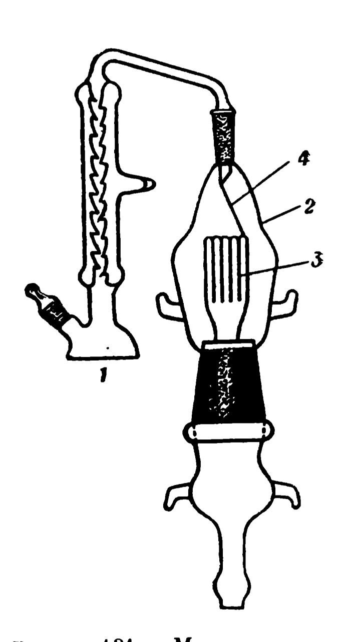



Рис. 131. Микродистилляционный прибор Шрадера и Ритцера с елочным дефлегматором.

В микроаппарате Шрадера и Ритцера [4] также применен елочный дефлегматор (рис. 131). Этот аппарат состоит из плоскодонной колбы *1*, имеющей постоянную поверхность испарения, и приемника *2* со стеклянными трубочками *3* объемом 0,1 *мл*, в которые дистиллат стекает по стеклянной нити *4*.

Аппарат не имеет специального холодильника, поэтому он применим только для высококипящих веществ. Несколько больший аппарат Кленка [2] также имеет только воздушное охлаждение (рис. 132). Он состоит из колонки с вакуумной рубашкой; высота колонки 8,5 или 13 *см*, внутри нее находится спираль из металлической ленты длиной

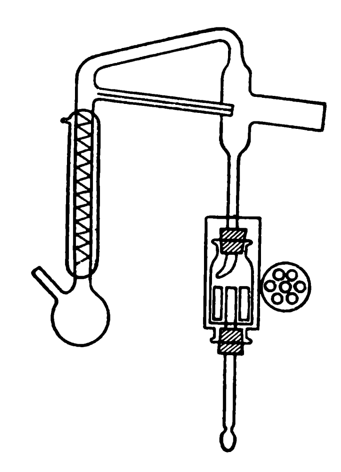


Рис. 132. Прибор Кленка со спиральной вставкой в колонку для микроректификации проб объемом более 4 *мл*.

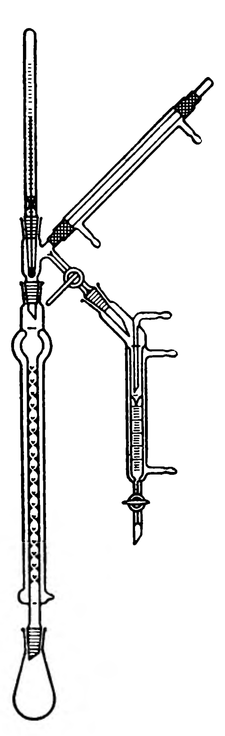


Рис. 133. Прибор Вестона с елочным дефлегматором для полумикроректификации.

120 *мм*. При незначительной задержке колонка, по-видимому, обладает хорошей разделяющей способностью. Полумикроаппарат Вестона [5] с использованием елочного дефлегматора (рис. 133) предназначен для ректификации от 5 до 50 *мл* жидкости; на нем можно поддерживать постоянную нагрузку и любое флегмовое число. На рис. 134 показан аппарат Креля (модель 1) для полумикроректификации, предназначенный для серийного анализа с загрузкой 25—100 *мл* жидкости. Место отбора в аппарате термостатировано; капельный отбор производят через капилляр, что обеспечивает воспроизводимость разгонок. Для аналитических

работ в полумикромасштабе был предложен прибор с загрузкой 5—50 *мл*, изображенный на рис. 135 (модель 2). Ректификационная колонка состоит из отдельных царг, число которых выбирают в зависимости от количества жидкости и необходимого эффекта разделения. Для теплоизоляции колонки может быть использована стеклянная вата. При ректификации высококипящих жидкостей применяют разъемные кожухи длиной 200 *мм* с электрообогре-

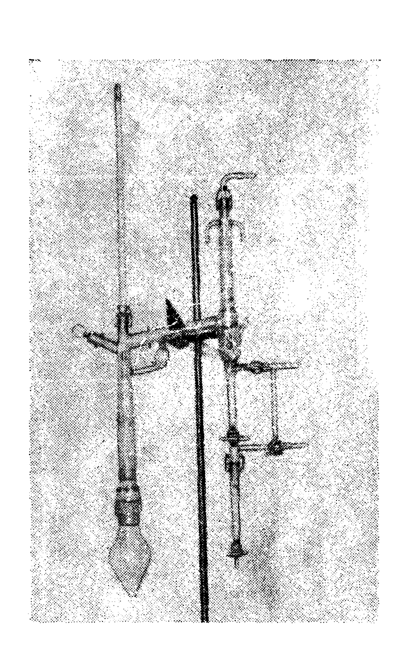


Рис. 134. Аппарат Креля для полумикроректификации с термостатированным устройством для отбора; предназначен для серийных анализов проб объемом 25—100 *мл* (модель 1).

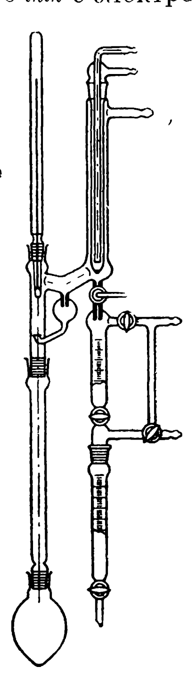


Рис. 135. Аппарат Креля для полумикроректификации; предназначен для аналитической ректификации проб объемом 5—50 *мл* (модель 2).

вом, который можно откалибровать с помощью амперметра по температуре внутри колонки (см. гл. 7.7). Технические возможности аппарата видны из рис. 136, где приведены кривые разгонки бензина на приборе Энглера и на аппарате для полумикроректификации. Насадочные колонки в аппаратах, изображенных на рис. 134 и 135, обладают большей или меньшей задержкой, зависящей от размера и вида насадки, но не имеющей решающего значения при ректификации больших количеств жидкости.

Сравнительно малой задержкой обладают колонки с концентрическими трубками. Принцип устройства этих колонок был развит Крейгом [6] (рис. 137). В колбу *1* помещают около 0,25 *мл* жидкости, пары ее конденсируются в холодильнике *2*. Температуру в масляной бане *3* поддерживают в соответствии с температурой кипения жидкости. В капилляр *4* вставляют стерженек —«кипелку», которая должна облегчать процесс парообразования и соз-

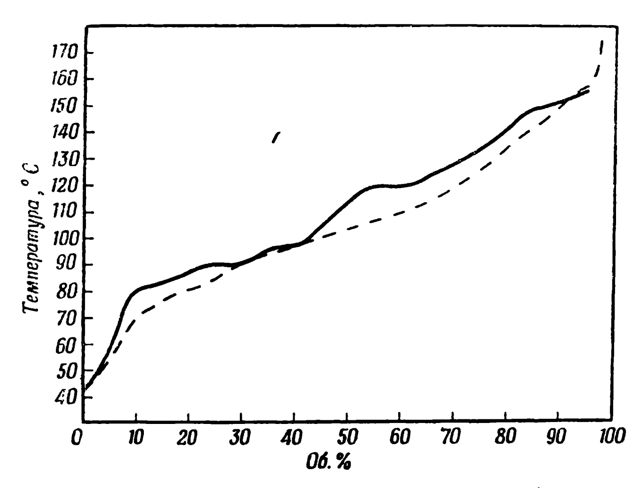



Рис. 136. Дистилляционные кривые для бензина. — — — на приборе Энглера, загрузка 100 *мл*; ——— на аппарате Креля для полумикроректификации (модель 2), загрузка 30 *мл*.

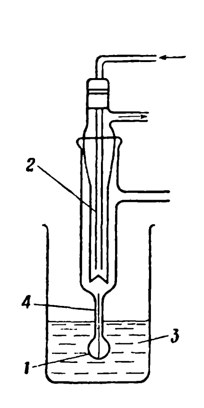



Рис. 137. Щелевая колонка Крейга с кольцевым зазором для загрузок около 0,25 *мл*.

давать в капилляре кольцеобразную зону ректификации. Развитие принципа щелевых колонок с узким кольцевым зазором привело к улучшенной модели, сконструированной Крейгом [7] и показанной на рис. 138. При загрузке *1 г* остаток после ректификации на этом аппарате составляет всего 15%. К этой колонке легко можно присоединить устройство для непрерывного отбора проб.

Значительно более высокой разделяющей способностью при незначительной задержке обладают роторные колонки с вращающейся лентой. За счет вращения происходит распыление жидкости в тонкодисперсный туман[1]), который взаимодействует в противотоке с поднимающимися парами, поэтому на таких колонках удается достигнуть ВЭТТ, равной 2,5—3 *см* [8]. Скорость враще-

[1]) Необходимо отметить, что бо́льшая часть роторных колонок работает в режиме турбулентности взаимодействующих потоков жидкости и пара, причем жидкая фаза стекает в виде пленки, а не в виде тонкодисперсных капель.— *Прим. ред.*

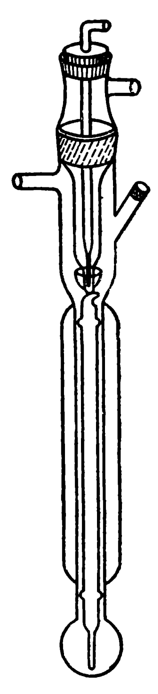


Рис. 138. Щелевая колонка Крейга с кольцевым зазором для загрузок 1,0 *г*.

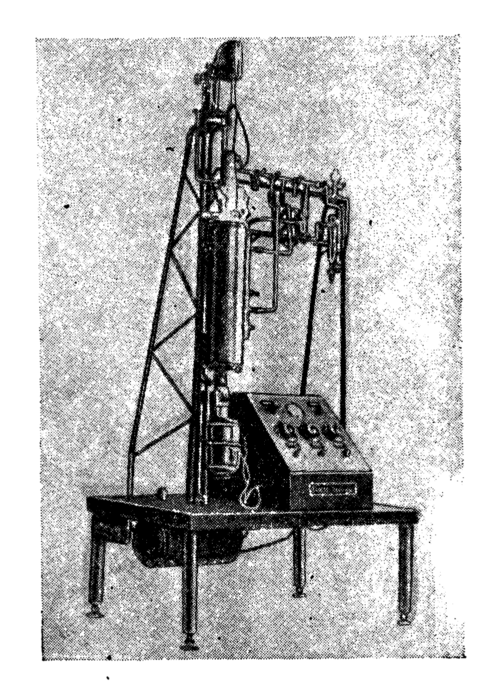


Рис. 139. Роторная колонка Коха и сотрудников с вращающейся лентой (изготовитель Эрнст Хааге, Мюльгейм/Рур).

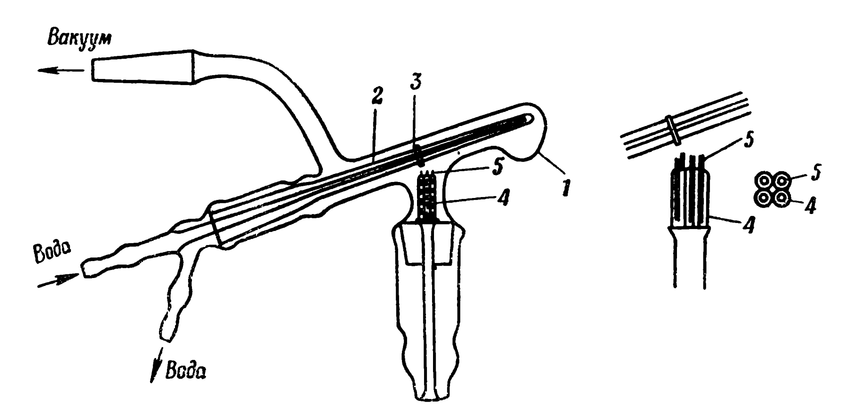



Рис. 140. Прибор Гульда и сотрудников для молекулярной микродистилляции (метод «холодного пальца»).

ния ротора составляет 1000—3500 об/мин. Задержка в роторной колонке высотой 375 *мм* с внутренним диаметром 6 *мм* составляет всего 0,2 *мл*, а гидравлическое сопротивление порядка 0,5 *мм* рт. ст. на 1 *м* высоты колонки (рис. 139). Это позволяет применять роторные колонки для ректификации высококипящих веществ, так как при этом можно в значительной степени избежать их термического разложения. Технические показатели работы различных роторных колонок приведены в табл. 39. Следует отметить, что производительность этих колонок в вакууме ниже, чем при атмосферном давлении; так, при изменении рабочего давления с 760 до 10 *мм* рт. ст. снижение производительности составляет 70% [9] (см. главу 7.35).

Молекулярную дистилляцию (см. главу 5.44) в микромасштабе можно осуществить или методом «холодного пальца», или методом «падающей» пленки, т. е. в тонком слое. Пример осуществления на практике метода «холодного пальца» приведен на рис. 140 [10]. Смесь, которую необходимо разделить, вносят в часть аппарата, обозначенную *1*; конденсация паров происходит на «холодном пальце» *2*. С кольцевого выступа *3* конденсат по каплям стекает в капилляры *5* вращающегося приемника *4*. Для количеств вещества меньше 4 *г* Брегер [11] предложил оригинальный аппарат, изображенный на рис. 141. Испарение жидкости происходит на внутренней поверхности внешней трубки, конденсация — на внутренней трубке, проходящей через аппарат. Этот небольшой аппарат длиной 185 *мм* укреплен в центре таким образом, что его можно повернуть на 180°. Смесь вначале обезгаживают. Благодаря подвижности прибора исходную смесь, а также и дистиллат

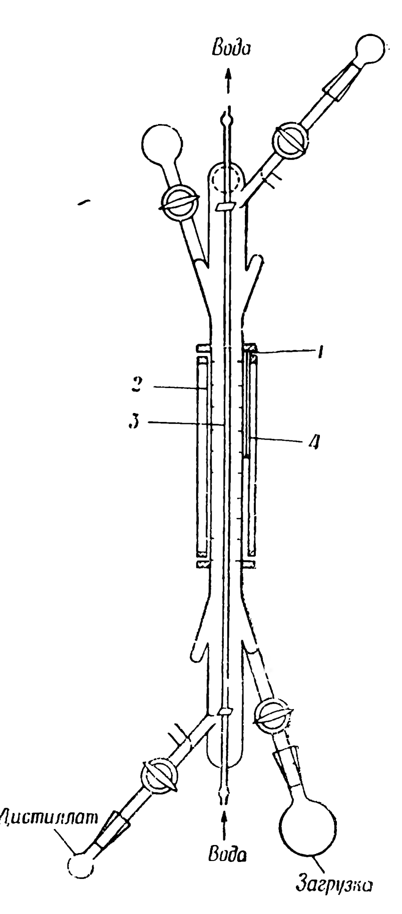



Рис. 141. Прибор Брегера для молекулярной микродистилляции (метод «падающей пленки»); загрузка менее 4 *г*.

*1* — термометр; *2* — греющая поверхность; *3* — холодильник; *4* — теплоизоляционная рубашка.

*Таблица 39*

**Характеристика роторных колонок**

| №№ п/п | Литература | Высота колонки, *см* | Диаметр колонки, *мм* | Число теоретических тарелок | ВЭТТ, *см* | Нагрузка, *мл/час* | Флегмовое число $v$ | Скорость вращения ротора, об/мин | Задержка и потеря напора | Примечания |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16 | 37,5 | 6 | 15 | 2,5 | 120 | ∞ | 1000 | Задержка 0,2 *мл* | Лента из хромоникелевой стали и стали V2A [1]), ширина 4 *мм*, толщина 0,5 *мм*, длина 375 *мм* |
| 2 | 17 | 545 | 6,7 | 72,3 | 7,5 | 160—300 | ∞ | | Потеря напора 0,7 *мм* рт. ст. | При работе с частичным орошением эффективность колонки составляет 60—80% эффективности при бесконечном флегмовом числе |
| 3 | 18 | 100 | 7 | | 2,7 | | | 3500 | Задержка 0,05 *мл* на одну теоретическую тарелку | Лента шириной 6 *мм* и длиной 1 *м* |
| 4 | 19 | 82 | 20 | 14 (при 1 *мм* рт. ст.) | 2,64—3,42 (760 *мм* рт. ст.) 5,6—10 (1 *мм* рт. ст.) 5,7 (1 *мм* рт. ст.) | 200—400 150—200 200 | | 1400 | Потеря напора 0,037—0,71 *мм* рт. ст. | Лента из качественной стали, ширина 1,6 *см*, с 12 сегментами |
| 5 | 20 | 145 | 15 | 70 (макс.) | 2,07 | 77—465 | ∞ | 1420 | Потеря напора 0,25—0,30 *мм* рт. ст. (при числе теоретических тарелок 30—70) | 5 лент различной формы из нержавеющей стали |
| 6 | 21 | 91,4 | 12,7 | 20 | 4,57 | 2 000 | ∞ | 3000 | < 5 *мл* | Спиральная лента из нержавеющей стали, длина 111 *см*, ширина 11,9 *мм* |

1) По составу близка к отечественной марке 1Х18Н9Т. — *Прим. ред.*

можно перегонять многократно (при различной температуре). Аппарат, предложенный Пашке с сотрудниками [12], позволяет работать с количествами смеси около 0,5 *г*. Исходную смесь наносят по каплям на шарик из стеклянной ваты *1*, который подвеши-

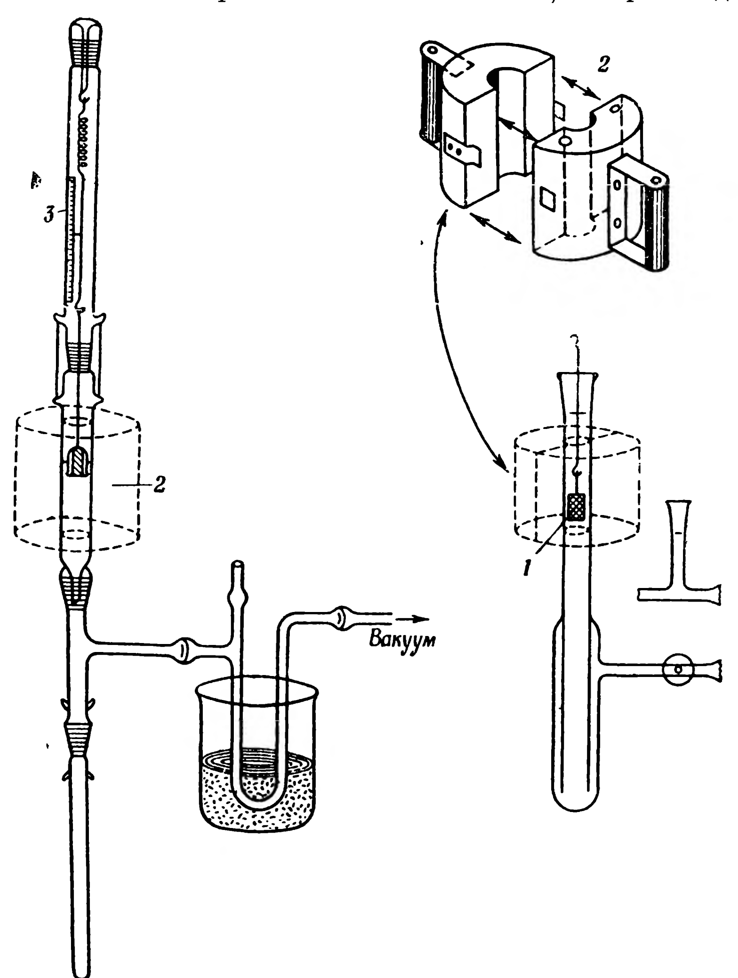



Рис. 142. Прибор Пашке и сотрудников для молекулярной микродистилляции; загрузка 0,5 *г*.

вают внутри аппарата (рис. 142). После создания в аппарате высокого вакуума включают обогревающую рубашку *2*, количество дистиллата отсчитывают по шкале *3*. При микродистилляции бывает затруднительно правильно выбрать интенсивность нагревания маленьких кубов, что часто приводит к захлебыванию колонки.

Диаметр колонки не должен превышать 6—8 *мм*. Надежным является микронагревательное устройство, в котором использовано инфракрасное излучение. Применяя инфракрасное излучение, можно легко провести вакуумную ректификацию, так как при этом удается избежать неравномерного кипения.

Исчерпывающий обзор препаративной микротехники с описанием аппаратуры для ректификации сделан Пфейлем [13]. Эйгенбергер [14] описал конструкцию микровесов, с помощью которых можно относительно быстро определять плотность малых количеств вещества. Упрощающие изменения в их конструкцию внесены Класеном [15].

## 5.12 Аналитическая ректификация

Цель аналитической ректификации состоит в разделении двух- или многокомпонентных смесей на составные компоненты, каждый из которых получают с максимально возможной степенью чистоты. Степень чистоты вещества обычно определяют по его физико-химическим константам: показателю преломления, плотности, температуре плавления или застывания, а также по молекулярному весу. В большинстве случаев не известно, из каких компонентов состоит исходная смесь или в каких соотношениях содержатся в ней уже открытые компоненты. Поэтому аналитическую ректификацию проводят периодическим способом, применяя при этом колонки с достаточно высоким числом теоретических тарелок, которое можно рассчитать по методам, изложенным выше (см. главы 4.7—4.12); подобные колонки снабжены устройствами, обеспечивающими точное регулирование нагрузки и флегмового числа. Для определения количественного соотношения компонентов необходимо, чтобы промежуточная фракция была возможно меньшей. Промежуточной фракцией называют количество дистиллата, отбираемое между двумя чистыми (или в значительной степени чистыми) компонентами, с постепенным уменьшением в ней концентрации нижекипящего компонента (см. рис. 58). Количество загрузки в куб колонки выбирают, исходя из содержания того компонента, который необходимо выделить и который находится в исходной смеси в минимальном количестве.

Далее следует иметь в виду, что соотношение

$$m = \frac{\text{Задержка}}{\text{Доля компонента в загрузке}}$$

должно быть как можно меньше. Это позволит уменьшить количество промежуточной фракции. Положительное влияние задержки в колонке не может иметь места, так как при аналитической ректификации работают с высокими флегмовыми числами (см. главу 4.71).

Для аналитических работ выбирают колонки возможно меньшего диаметра, так как при больших числах теоретических тарелок отрицательное влияние задержки возрастает. По Штаге [22] минимальная из отбираемых фракций должна иметь объем, по меньшей мере в десять раз превышающий задержку аппаратуры, применяемой для разделения. Это означает, что для выделения компонента, который содержится в исходной смеси в количестве 10%, при величине задержки в колонке 120 *мл* необходимо взять 12 000 *мл* исходной смеси. Это относится к процессам разделения смесей близкокипящих веществ, требующим очень высоких флегмовых чисел, при условии выделения индивидуальных компонентов.

В случае многокомпонентной смеси, когда имеется достаточное количество сырья, вначале осуществляют предварительное разделение на фракции методом расширительной разгонки (см. главу 5.42) или же методом обычной непрерывной ректификации (см. главу 5.22). К такому разделению не предъявляют повышенных требований. При этом не предъявляют высоких требований к разделяющей способности колонок, а количество отдельных фракций устанавливают заранее методом пробной разгонки сырья (см. главу 7.2). Полученные фракции в дальнейшем разделяют методом аналитической ректификации. Такой метод значительно улучшает соотношение $m$.

Среди работ по аналитической ректификации многокомпонентных смесей следует отметить исследования по ректификации легкого буроугольного масла, проведенные Кюнхансом с сотрудниками [23], работы Профта и Бухмана [24] по получению хинолиновых оснований, а также ректификационное разделение смеси синтетических аминов жирного ряда, проведенное Фюрстом и Шветликом [25].

К сожалению, нередки случаи, когда исходной смеси недостаточно для выделения из нее в чистом виде компонентов, содержащихся в незначительных количествах. Тогда необходимо применять колонки с особенно низкой задержкой, например роторные колонки с вращающейся лентой (см. главы 5.11 и 7.35). Если используют насадочные или тарельчатые колонки, то посредством повышения флегмового числа добиваются минимально возможного в данных условиях количества промежуточной фракции. Ситчатые и колпачковые колонки (см. главу 7.33) пока редко применяют для аналитической ректификации. Однако эти колонки обладают некоторым преимуществом перед насадочными колонками, которое состоит в том, что при использовании их становится возможным отбор проб с верхних тарелок и определение градиента концентрации в верхней части колонны. Так, например, если концентрация легколетучего компонента на третьей тарелке сверху начала падать, то уже можно повысить флегмовое число. Используя этот метод,

можно получать небольшую промежуточную фракцию. На двух колонках разных размеров можно в ряде случаев осуществить ректификацию следующим образом: на первой, большей, выделять обогащенную фракцию, содержащую нужный компонент, а затем

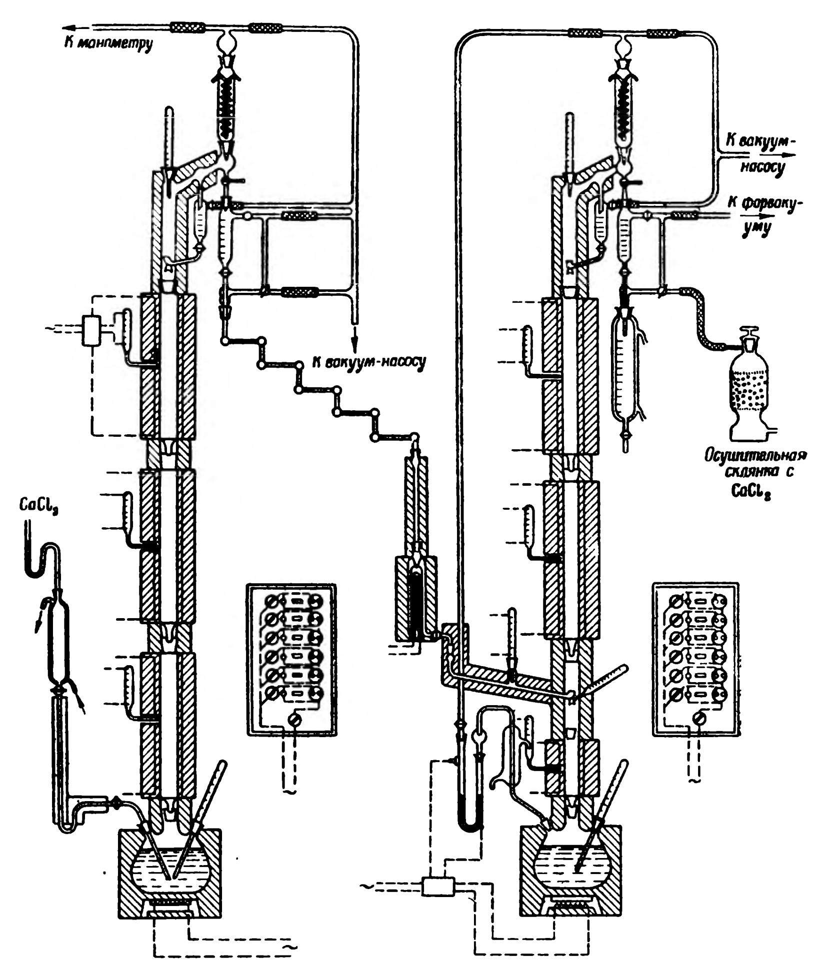



Рис. 143. Полунепрерывная комбинированная схема работы на двух стандартизованных колонках, включенных последовательно.

на меньшей (с малой задержкой) колонке получать его с высокой степенью чистоты повторной четкой ректификацией. Для трудноразделимых смесей, которые требуют более 125 теоретических тарелок, целесообразнее применять щелевые колонки с кольцевым зазором, многотрубчатые колонки (см. главу 7.31) или колонки

с насадкой из проволочных спиралей или проволочной сетки (см. главу 7.34).

При отсутствии высокоэффективной насадки, имеющей ВЭТТ около 2 *см*, часто трудно достичь на колонке обычных размеров требуемого числа теоретических тарелок. В лабораторном помещении высотой 3,5 *м* можно разместить колонку, имеющую высоту ректифицирующей части не более 2,5 *м*. В этом случае наилучшие результаты можно получить, если установить две колонки, работающие последовательно так, как это показано на рис. 143. Дистиллат первой колонки непрерывно поступает на питание второй колонки [26]. Ввод питания расположен несколько выше куба второй колонки, размеры которого могут быть меньше, чем куба первой колонки. Нагрузки и флегмовые числа, с которыми работают обе колонки, также могут быть различными. Следует поддерживать постоянным количество жидкости в кубе второй колонки. Такой комбинированный метод периодической и непрерывной ректификации имеет то преимущество, что вторая ректификация происходит одновременно с первой. В то время как содержание нижекипящего компонента в кубовой жидкости первой колонки сильно падает (примерно с 50 до 1 мол. %), постоянный состав кубовой жидкости второй колонки можно поддерживать в узких границах (около 90—95 мол.%), постепенно повышая флегмовое число на первой колонке. Таким образом вторая колонка работает при практически стационарном режиме непрерывной ректификации, используя его существенные преимущества (см. главу 5.22). В кубе второй колонки накапливаются при этом вышекипящие компоненты, так что промежуточная фракция может быть небольшой. После прекращения работы первой колонки кубовую жидкость второй колонки можно переработать периодической ректификацией или же определить в ней содержание легколетучего компонента.

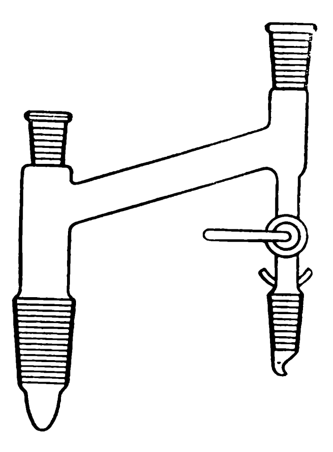


Рис. 144. Головка колонки Праля с большим «мертвым» объемом.

Для аналитической ректификации необходимо применять на колонках такие головки, которые обладают возможно меньшим «мертвым» объемом. Под «мертвым» объемом понимают количество жидкости, которое задерживается в головке колонки и не принимает участия в противоточном массообмене. На рис. 144 показана, например, головка колонки Праля с относительно большим «мертвым» объемом, находящимся выше крана. В нем непрерывно про-

исходит перемешивание конденсата, ввиду чего состав отбираемой пробы дистиллата никогда не равен составу конденсата. Применение небольших расширений (рис. 145) или капилляров (рис. 146) позволяет значительно уменьшить «мертвый» объем. Головки с автоматическим отбором паров или жидкости (см. главу 7.5) имеют значительное преимущество, состоящее в том, что они работают практически без «мертвого» объема. Следует отметить также, что

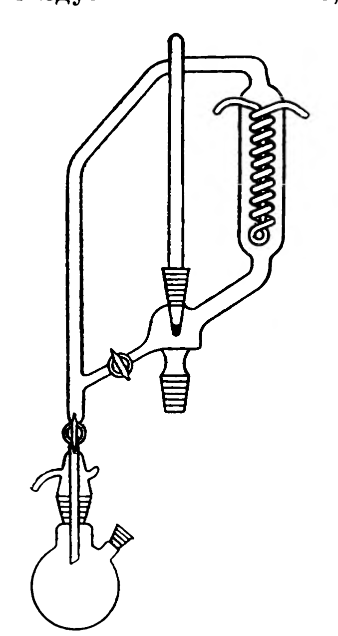


Рис. 145. Головка колонки Вебера с расширением для отбора дистиллата.

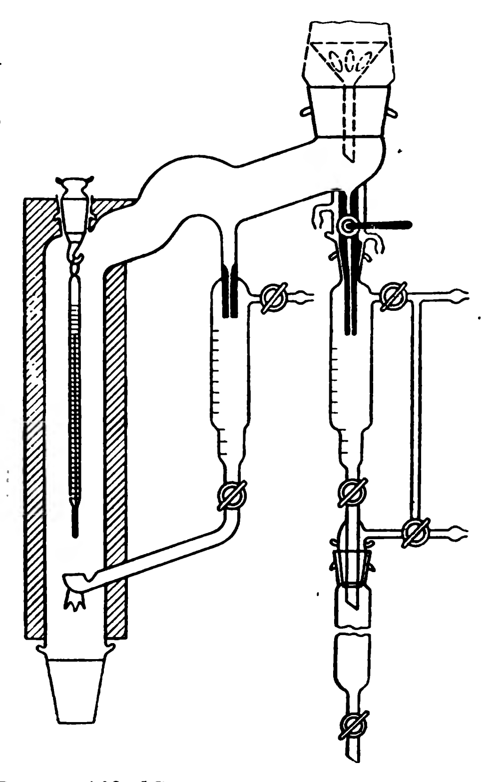


Рис. 146. Стандартизованная головка колонки Креля с отбором через капилляр.

загрязнение дистиллата может происходить за счет растворения смазки крана. Игнорирование этого обстоятельства может привести к серьезным ошибкам в работе. Поэтому конструкции устройств для отбора дистиллата необходимо усовершенствовать в направлении полного исключения контакта отбираемого дистиллата со смазкой кранов (см. главу 4.63). За последнее время в автоматических головках (см. главу 7.5) начали применять магнитные клапаны, наилучшим образом отвечающие вышеуказанному условию. Дистиллат, получаемый в процессе аналитической ректификации, должен иметь высокую степень чистоты. В связи

с этим исследуют вопрос о том, что лучше: отбирать дистиллат непрерывно, как постоянную составную часть всего образующегося конденсата, или попеременно направлять конденсат полностью то в виде орошения в колонку, то в отбор дистиллата. В последнем случае флегмовое число будет выражаться отношением времени, в течение которого в колонку поступает орошение, ко времени, в течение которого производят отбор дистиллата. Математический анализ показывает, что средняя концентрация дистиллата

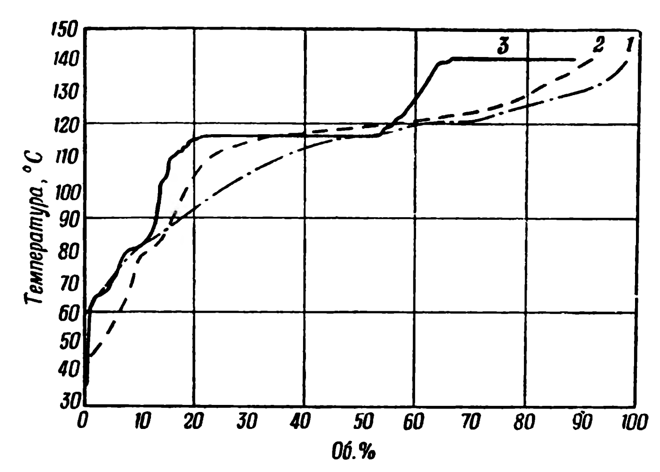



Рис. 147. Дистилляционная диаграмма для смеси растворителей.

*1* — разгонка по Энглеру; *2* — пробная ректификация; *3* — четкая ректификация.

при периодическом его отборе ниже, чем при непрерывном отборе. Однако на практике эта разница мала и ею можно пренебречь. При работе с очень большими флегмовыми числами (около 100) установлено, что периодический отбор дистиллата через каждый час дает даже лучшие результаты по сравнению с включением колонки на отбор дистиллата каждые 30 сек. [27].

Если разность температур кипения компонентов велика, а также в случае достаточности определения только интервала перегонки, анализ смеси по температурам ее кипения можно осуществить на простых дистилляционных приборах. Соответствующая аппаратура описана в главе 7. Точная оценка дистилляционных кривых затруднительна в случаях, аналогичных приведенному на рис. 147 для дистилляции смеси растворителей. Особенно следует отметить, что начало перегонки смеси по приведенным кривым не совпадает. Это происходит потому, что начало кипения при разгонке по Энглеру (см. главу 7.2) определяют в момент отрыва первой капли от трубки конденсатора. При пробной ректификации

с той же загрузкой куба в 100 *мл* сначала работают при бесконечном флегмовом числе, что позволяет значительно лучше приблизиться к действительному началу перегонки. В указанном случае при определении методом четкой ректификации начало кипения соответствует 36°, в то время как при разгонке по Энглеру начало кипения составляет 59°, а при пробной ректификации — около 45°.

## 5.13 Препаративная и наработочная разгонки

После того, как в результате аналитической разгонки определены компоненты смеси, в большинстве случаев задача заключается в том, чтобы выделить эти компоненты в достаточно больших

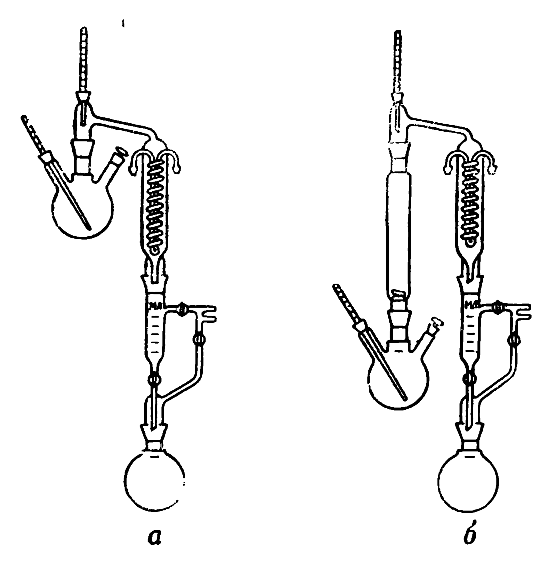



Рис. 148. Аппаратура из стандартных деталей.
*а* — для дистилляции; *б* — для ректификации.

количествах. Если разность между температурами кипения компонентов велика и не требуется четкого разделения, то для указанной цели можно использовать простые дистилляционные приборы (см. рис. 17), собранные из стандартных деталей. На рис. 148 *а* показан такой прибор, который может быть дополнен ректификационной колонкой (рис. 148*б*). Эти приборы, как правило, работают с «дикой» незамеряемой флегмой. Если необходимо обеспечить воспроизводимость процесса, то применяют головку, которая позволяет точно регулировать нагрузку колонки и флегмовое число (см. главу 7.5). Применение приемника Аншюца — Тиле (рис. 148), который предназначен для работ в вакууме, целесообраз-

но и для работы при атмосферном давлении. Приемники для сбора дистиллата можно менять, не прекращая работы прибора и не опасаясь при этом потерь, так как после закрытия крана выше приемной колбы дистиллат продолжает стекать в мерную бюретку. Если при ректификации образуются неконденсирующиеся газы, то их можно отводить по вакуумной линии в вентиляционную систему.

Размеры аппаратуры следует выбирать в соответствии с количеством сырья и предусмотренной разделяющей способностью (глава 4.11).

Стандартные детали изготовляют со шлифами NS 10, 14,5, 29 и 50. Установки для непрерывной разгонки, обладающие высокой производительностью, будут рассмотрены в главах 5.2 и 5.42 [28]. Для ректификации больших количеств смеси со скоростью подачи сырья до 20 *л/час* созданы предусмотренные нормалями «дестинорм» полупроизводственные агрегаты, которые изготовляют с колоннами диаметром 50, 70 и 90 *мм*. Они предназначены для работы как при атмосферном давлении, так и в вакууме (до 1 *мм* рт. ст.) и могут быть автоматизированы. На рис. 149 показана собранная из стандартных деталей полупроизводственная установка для непрерывной ректификации. Аппаратурная схема промышленной установки может быть в дальнейшем в значительной степени скопирована. Шлифы на колонне — конусные; для термометров и соединения трубок применены конические шлифы NS 14,5, в то время как в опасных местах использованы сферические шлифы 35 *мм*, обладающие большей подвижностью.

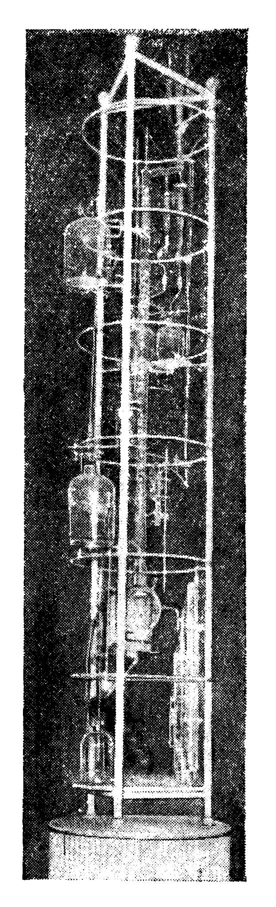


Рис. 149. Полупроизводственный аппарат по нормалям «дестинорм» производительностью до 20 *л/час*.

В головке колонны, изображенной на рис. 150, помещен многоходовой кран для точного регулирования количества отбираемого дистиллата. Флегмовое число можно регулировать и проверять посредством мерных бюреток для орошения и дистиллата. Охлаждаемый змеевик, находящийся в паровой трубке, позволяет работать с дефлегмацией. Количество образующейся при этом флегмы можно рассчитать по повышению температуры охлаждающей воды или измерить с помощью приемной бюретки. Подобные головки

полупроизводственных колонн могут быть изготовлены с автоматическим регулятором флегмового числа по принципу деления потока жидкости. При непрерывной ректификации исходную смесь (питание) нагревают в подогревателе, имеющем форму U-образной трубки (рис. 151). Кран *1* открыт не полностью и уровень жидкости в подогревателе поднимается до соединительной

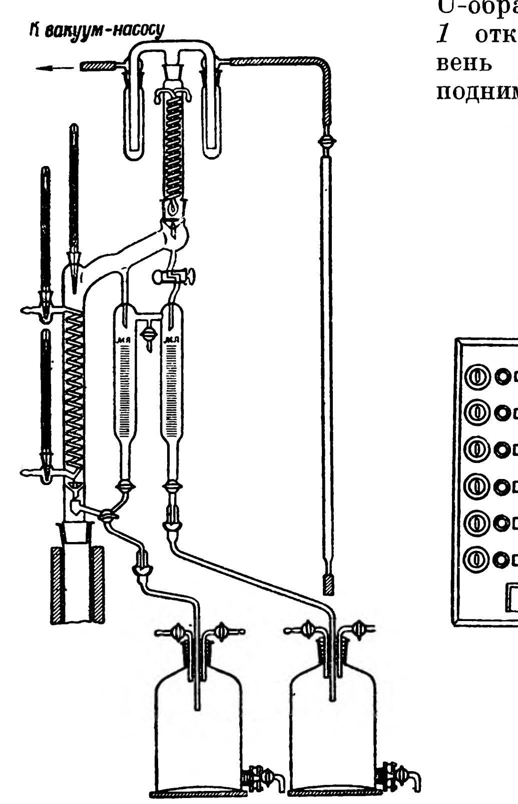



Рис. 150. Головка колонны для полупроизводственного аппарата по нормалям «дестинорм».

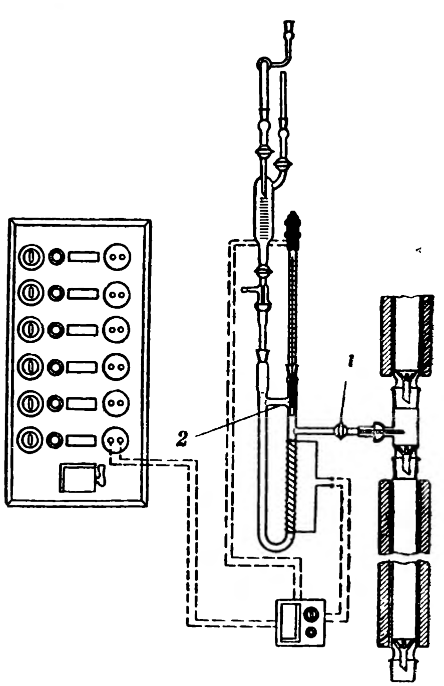



Рис. 151. Подогреватель питания при непрерывной ректификации.
*1*—кран; *2* — соединительная трубка.

трубки *2*, после чего жидкость начинает циркулировать в подогревателе. В результате такой циркуляции можно нагреть исходную смесь до 250°.

При периодической ректификации в качестве кубов можно применять круглодонные колбы емкостью до 10 *л*. При бóльших количествах исходной смеси целесообразно применять подвесные кубы (см. рис. 318) или металлические испарители с плоскими или сферическими шлифами для соединения со стеклянной колонкой. Целесообразно применять металлические испарители Хекмана из

стали V2A с номинальным объемом 25 *л*, снабженные нагревательной баней и электронагревателями мощностью по 3 *квт* каждый, с регулировкой при помощи трехступенчатого включателя (см. рис. 319). Одно из преимуществ непрерывной ректификации состоит в том, что даже при производительностях до 20 *л/час*[1]) можно использовать испарители емкостью всего 2—5 *л* (см. главу 7.6).

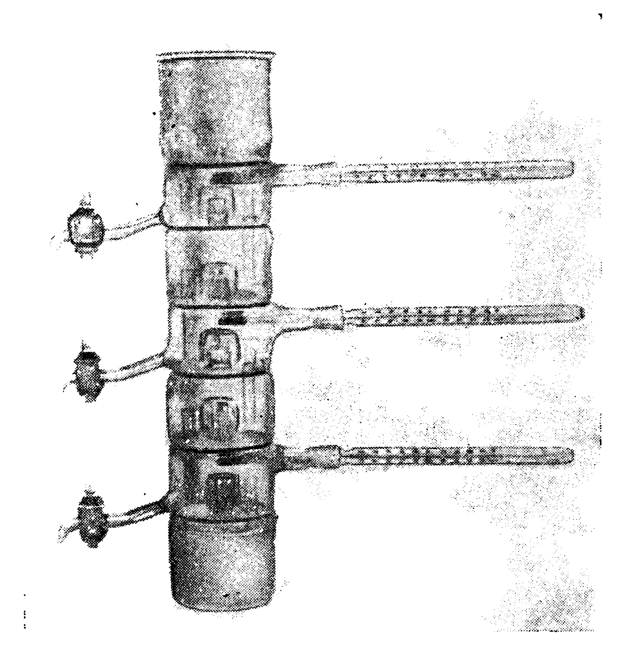


Рис. 152. Тарельчатая колонна Креля с внутренним устройством для перетока флегмы (диаметр 50, 70 и 90 *мм*).

Тарельчатые колонки, до сих пор применявшиеся в лабораторной практике, например колонки Бруна, имеют внешний переток флегмы. Их недостаток состоит в охлаждении флегмы в переточных трубках за счет контакта с окружающим воздухом, что приводит к нарушению стационарного режима в колонке. В тарельчатых колоннах Креля диаметром до 90 *мм*, которые предусмотрены в полупроизводственных установках по нормалям «дестинорм» (рис. 152), имеются внутренние устройства для перетока флегмы, как и в промышленных колоннах, что делает получаемые данные более сравнимыми с результатами, ожидаемыми в промышленных условиях.

---

[1]) По сырью.— *Прим. ред.*

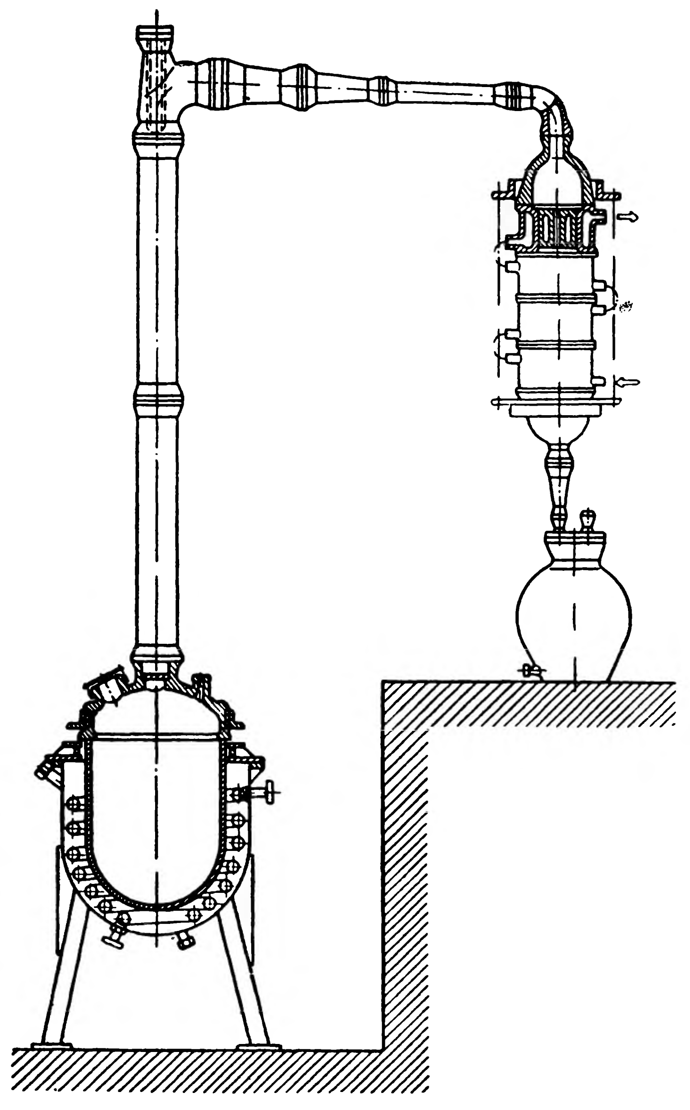


Рис. 153. Полупроизводственная ректификационная установка из фарфора (Народное предприятие, керамический завод Хешю-Кала).

Пробоотборные краны и термометры можно располагать на любой тарелке. Это делает возможным определение (прежде всего в верхней части колонны) градиентов концентраций и температур во время ведения процесса.

Если необходима колонна диаметром более 90 *мм*, то для этого можно использовать трубки со шлифами, изготовляемые из иенского стекла на Иенском стекольном заводе (VEB Jenaer Glaswerke Schott und Gen.) [29].

Для веществ, воздействующих на стекло и металлы, можно использовать аппаратуру, изготовленную из фарфора (рис. 153). Минимальный объем куба — 50 *л*; при этом номинальные диаметры ректификационных колонн — начиная с 50 *мм*. В качестве примера полупроизводственной установки, изготовленной из металла, можно привести установку «Хенодест» Хекмана (рис. 154). По предложению автора в установке применен такой метод соединений, который позволил установить мерные сборники из стекла. Регулировку полуавтоматической установки осуществляют с помощью пульта управления. Приемные бутыли располагают ниже пульта управления. Установка с колонкой диаметром 40 *мм* может принимать нагрузку по парам около 10 *кг/час* и снабжена подогревателем для питания мощностью 1 *квт*, испарителем (4 *квт*) и разъемным обогревающим кожухом (см. главу 7.7).

Типичным примером наработочной перегонки в лабораторных условиях является получение дистиллированной воды, в большинстве случаев осуществляемое непрерывным способом.

Аппараты для получения дистиллированной воды обычно работают с постоянным уровнем в кипятильнике. Последнее достигается тем, что в кипятильник поступает вода, предварительно нагретая в конденсаторе, причем ее избыток непрерывно отводят (рис. 155).

Большое число конструкций таких аппаратов является признаком того, что наиболее экономичные показатели их работы еще не достигнуты. Поэтому для лучшего использования тепла переходят на внутренний электрообогрев и обеспечивают надежную теплоизоляцию. Так, например, применяют кварцевые свечи с электронагревателями сопротивления. Кварц устойчив к резким изменениям температуры и химически индифферентен по отношению к воде (рис. 156). Иногда из кварца изготовляют весь аппарат. Производительность таких аппаратов составляет 0,5—2,0 *л/час*.

Высокой производительностью обладают трубчатые стеклянные дистилляционные установки Шотта для получения дистиллированной воды и бидистиллата с нагревом за счет электросопротивления [29]. Если необходимо обеспечить производительность выше 2,0 *л/час*, то применяют также дистилляционные аппараты из меди, никелированные или оцинкованные изнутри. Их преимущество — в механической прочности, но высокий к.п.д. возможен только

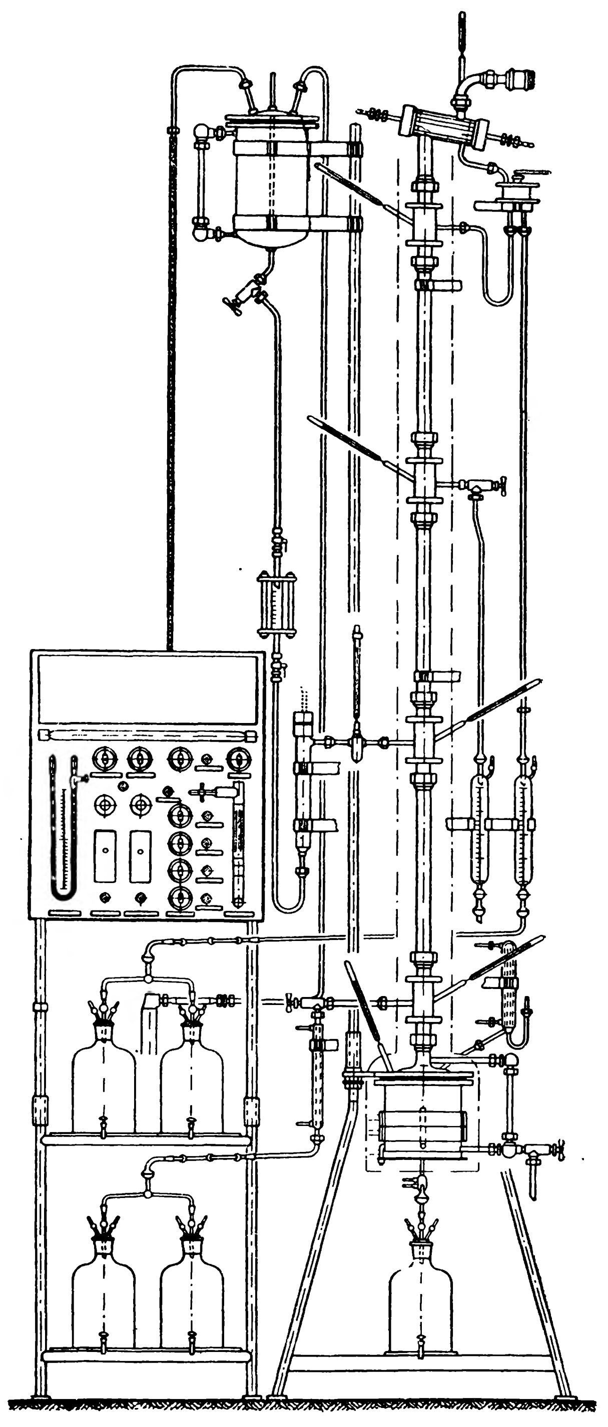
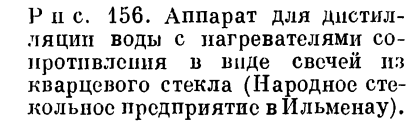
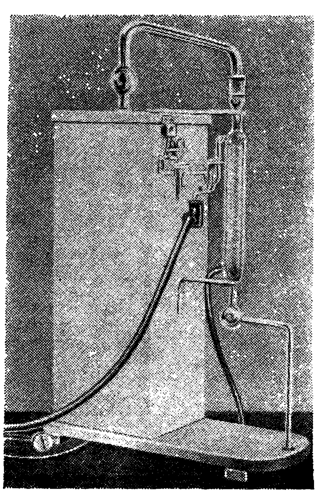


Рис. 154. Полупроизводственная ректификационная установка «Хенодест» из меди (предприятие Хекмана, Лейпциг—Пирна).

Р и с. 155. Принципиальная схема прибора для непрерывной дистилляции воды.



Р и с. 156. Аппарат для дистилляции воды с нагревателями сопротивления в виде свечей из кварцевого стекла (Народное стекольное предприятие в Ильменау).



Р и с. 157. Аппарат для дистилляции воды производительностью 1—2 *л/час* с испарителем из малоуглеродистой стали (Исследовательский институт химической технологии, Майнсберг).

в том случае, если аппарат хорошо изолирован, как это имеет место в аппарате, изображенном на рис. 157. Испаритель из малоуглеродистой стали вставляют в футляр, заполненный минеральной ватой; детали, расположенные вне корпуса, изготовлены из стекла.

Представляет интерес устройство аппарата с интенсивным использованием тепла, работающего по принципу «per descensum» (рис. 36). Следует стремиться к достижению к. п. д., равного 95%. Подобным образом работает аппарат Кульмана [30], в котором получают в значительной степени обезгаженный дистиллат. В аппарате возможно одновременное получение однократно дистиллированной воды и бидистиллата посредством применения дополнительной приставки (рис. 158)[1]).

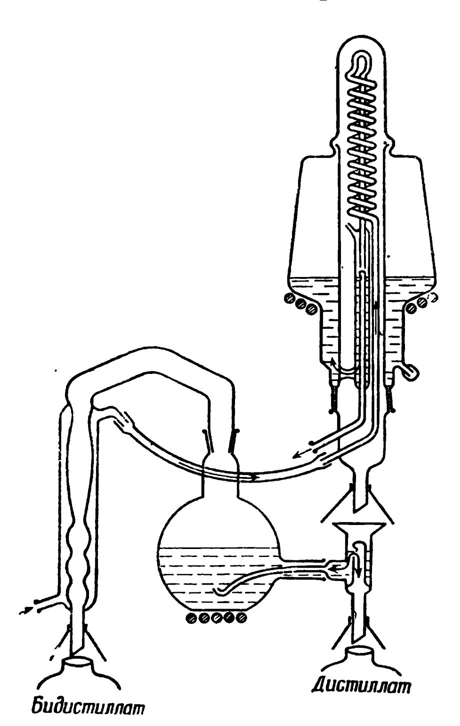



Рис. 158. Аппарат Кульмана для дистилляции воды с одновременным получением дистиллата и бидистиллата (Крейцер & Крайлер, Мюнхен).

### 5.14 Разделение изотопов[2])

Элементы в их естественном состоянии представляют собой большей частью смеси изотопов. Каждый элемент можно представить как смесь элементов, в то время как изолированный изотоп является, собственно, чистым элементом. Изотопы одного элемента занимают одно место в периодической системе (ἴσος — одинаковый, τόπος — место). Они имеют одинаковый заряд ядра, но разные массы. Чистые элементы $C^{12}$ и $C^{13}$, например, различаются вследствие того, что в первом случае атомное ядро содержит шесть, а во втором — семь нейтронов. Атомные веса, с которыми мы опе-

---

[1]) Весьма удобны лабораторные установки для дистилляции воды, электронагрев которых основан на электропроводности воды. — *Прим. ред.*

[2]) Более подробно см. Розен А. М. «Теория разделения изотопов в колоннах», Атомиздат, Москва (1960).—*Прим. ред.*

рируем в химии, есть средние арифметические атомных весов отдельных изотопов.

Существование изотопов было открыто сначала только для радиоактивных элементов, однако почти все нерадиоактивные элементы также имеют определенное число стабильных изотопов.

В табл. 40 приведено несколько изотопов, которые большей частью можно получать методами ректификации [31]. В органической химии «метят» молекулы изотопами элементов C, H, O и N. Кроме углерода, для этой цели нет подходящих радиоактивных изотопов. Поэтому для изучения структуры особенно важны стабильные изотопы $H^2$, $O^{18}$ и $N^{15}$. Радиоактивный изотоп $C^{14}$ находит применение наряду со стабильным изотопом $C^{13}$ в качестве индикатора.

Преимущество применения радиоактивных изотопов состоит в том, что с помощью счетчика Гейгера — Мюллера в сочетании с электронными регистрирующими приборами очень просто обнаружить и фиксировать меченые атомы. С другой стороны, определение концентрации стабильных изотопов с помощью масс-спектрометров является значительно более точным. Применение стабильных изотопов предпочтительнее в следующих случаях [32]:

а) при маркировке сложной молекулы в нескольких местах, так как при применении радиоактивных изотопов имеется опасность того, что раздельное определение различных видов излучений станет затруднительным;

б) когда при применении радиоактивных изотопов может иметь место их вредное физиологическое воздействие.

Элементы с нечетными порядковыми номерами, как правило, состоят из одного или двух изотопов с нечетными массовыми числами (за исключением H, Li, B и N). Напротив, ртуть имеет семь стабильных изотопов (массовые числа 196—204) с относительной разностью в массах около 0,5%. Так как все методы обогащения и получения изотопов основаны на разности масс, которая обусловливает их различные свойства, то величина относительной разности масс является показателем сложности их разделения. Для разделения также важна относительная естественная концентрация изотопа в исходном сырье. Из элементов, приведенных в табл. 40, особенно благоприятным является естественное соотношение изотопов $B^{10}$—$B^{11}$, $Ne^{20}$—$Ne^{22}$ и $Cl^{35}$—$Cl^{37}$.

Для обогащения и полного разделения изотопов используют методы диффузии, термодиффузии, электролиза и реакций изотопного обмена [33]. Обогащение можно осуществить также с помощью масс-спектрометра [32] и центрифугирования. Методы ректификации нашли применение при получении изотопов $He^4$, $H^2$, $C^{13}$, $O^{18}$, $Ne^{22}$, $Cl^{37}$ и $Ar^{36}$.

*Таблица 40*

**Относительная разность масс и относительная естественная концентрация стабильных изотопов**

| Элемент | Атомный номер | Массовое число | Относительная разность масс, % | Относительная естественная концентрация |
|---|---|---|---|---|
| H (D) | 1 | 1<br>2 | 100 | 99,9844<br>0,0156 |
| He | 2 | 3<br>4 | 33,3 | $1{,}3\cdot10^{-4}$<br>99,9999 |
| B | 5 | 10<br>11 | 10 | 18,83<br>81,17 |
| C | 6 | 12<br>13 | 8,35 | 98,9<br>1,1 |
| N | 7 | 14<br>15 | 7,15 | 99,62<br>0,38 |
| O | 8 | 16<br>17<br>18 | $O^{16}/O^{17}$ 6,25<br>$O^{17}/O^{18}$ 5,9<br>$O^{16}/O^{18}$ 12,5 | 99,757<br>0,039<br>0,204 |
| Ne | 10 | 20<br>21<br>22 | $Ne^{20}/Ne^{21}$ 5,0<br>$Ne^{21}/Ne^{22}$ 4,75<br>$Ne^{20}/Ne^{22}$ 10 | 90,51<br>0,28<br>9,21 |
| S | 16 | 32<br>33<br>34<br>36 | $S^{32}/S^{33}$ 3,13<br>$S^{33}/S^{34}$ 3,03<br>$S^{34}/S^{36}$ 5,9 | 95,06<br>0,74<br>4,18<br>0,016 |
| Cl | 17 | 35<br>37 | 5,7 | 75,4<br>24,6 |
| Ar | 18 | 36<br>38<br>40 | $Ar^{36}/Ar^{38}$ 5,55<br>$Ar^{38}/Ar^{40}$ 5,25<br>$Ar^{36}/Ar^{40}$ 11,11 | 0,307<br>0,060<br>99,633 |

### 5.141 Разделение изотопов методом ректификации

Для разделения водорода и дейтерия, а также изотопов инертных газов — гелия, неона и аргона — до настоящего времени применяют метод низкотемпературной ректификации (см. главу 5.31). Используя некоторое различие в упругостях паров сжиженных газов, посредством низкотемпературной ректификации можно получить значительное обогащение. В табл. 41 приведены

*Таблица 41*

**Относительная летучесть различных изотопов и изотопных соединений при низких температурах**
(экспериментальные данные)

| Система | Температура тройной точки, °К | $\frac{P_{\text{нижекип.}}}{P_{\text{вышекип.}}}$ (вблизи тройной точки) |
|---|---|---|
| $He^3 - He^4$ | — | 5,4 (при 2,19 °К) |
| $H_2 - D_2$ | 13,95 или 18,65 | 3,6 (при 18,6 °К) |
| $Ne^{20} - Ne^{22}$ | 24,6 | 1,043 |
| $N_2^{14} - N^{14}N^{15}$ | 63,3 | 1,006 |
| $C^{12}O^{16} - C^{13}O^{16}$ | 68,2 | 1,010 |
| $C^{12}O^{16} - C^{12}O^{18}$ | 68,2 | 1,007 |
| $Ar^{36} - Ar^{40}$ | 83,8 | 1,006 |
| $Xe^{128} - Xe^{136}$ | 161,4 | 1,000 |

данные об относительной летучести изотопов инертных газов, а также H — D и различных изотопных соединений CO [34]. Известно, что с повышением температуры кипения относительная летучесть компонентов быстро приближается к единице и разделение смеси становится невозможным.

В соответствии с этим имеется мало перспектив осуществить разделение изотопов методом ректификации при температуре выше температуры сжижения воздуха. Кун с сотрудниками [35] все же смог показать, применяя аппарат с большим числом теоретических тарелок, что конечное различие в давлениях паров компонентов существует и вблизи комнатных температур. Клузиус и Мейер [34] ежесуточно обогащали посредством низкотемпературной ректификации на колонке со 130 теоретическими тарелками 15 *л* аргона до концентрации 0,6% $Ar^{36}$ (вместо 0,307% в природном аргоне). Для этого они применили насадочную колонку, изготовленную из латунной трубки высотой 3 *м* с внутренним диаметром 12 *мм*. Насадка состояла из спиралей 2×2 *мм* из нержавеющей стальной проволоки. Испаритель (объем 250 *мл*) оригинальной конструкции и конденсатор, охлаждаемый жидким азотом, показаны на рис. 159.

Смесь $H_2$—$D_2$ характеризуется большой разностью масс и высокой относительной летучестью компонентов, поэтому получение $D_2$ из смеси $H_2$—$D_2$ ректификацией при низких температурах теоретически является относительно простым. Недавно эта проблема вновь возникла в применении к промышленным установкам [36, 37].

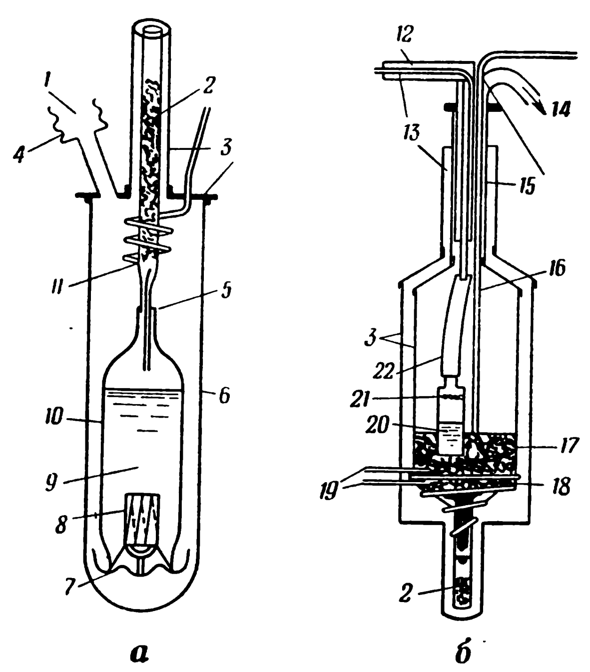



Рис. 159. Ректификационный куб (*а*) и конденсатор (*б*) для низкотемпературной ректификации с целью обогащения $Ar^{36}$.

*1* — высокий вакуум; *2* — насадка; *3* — латунь; *4* — латунь с высоким содержанием меди; *5* — спай стекла и металла; *6* — пирекс; *7* — платиновый впай; *8* — нагрев; *9* — аргон; *10* — испаритель; *11* — место отбора; *12* — жидкостной сифон; *13* — высокий вакуум; *14* — испаритель $N_2$; *15* — мельхиор; *16* — термометр для $N_2$; *17* — гранулы свинца; *18* — медная пластинка; *19* — верхний и нижний отбор; *20* — жидкий $N_2$; *21* — медь; *22* — резиновая трубка.

В основном трудности касаются аппаратурного оформления. Получение изотопов в лабораторном масштабе при температурах жидкого воздуха пока оказывается дорогим. Если же соответствующую ректификационную установку присоединить к промышленной установке по разделению воздуха, то обогащение изотопов $Ar^{36}$, $O^{18}$ и $N^{15}$ может стать очень экономичным [34].

Тяжелая вода с изотопом дейтерием D (масса 2) находит все возрастающее применение не только в качестве охлаждающего

средства и замедлителя нейтронов в ядерных реакторах, где она используется в больших количествах, но и в малых количествах — при изучении структуры соединений в органической химии. Изотоп $O^{18}$ прежде всего служит для выяснения механизмов реакций. Для аналитических исследований и определения структуры необходимы концентрации дейтерия до 99,9 атомн.%., в то время как масс-спектрометрический анализ вещества, содержащего дейтерий, позволяет работать с тяжелой водой в концентрации от 2 до 20 атомн.%. Для масс-спектрометрического анализа на $O^{18}$ необходимы концентрации изотопа 2—6 атомн.%.

### 5.142 *Получение* D *и* $O^{18}$

Ввиду специфических условий ректификации изотопов рассмотрим подробнее получение D и $O^{18}$ посредством ректификации природной воды при атмосферном и пониженных давлениях.

Водород существует в виде трех изотопов: $H^1$ — водород, $H^2$ — дейтерий и $H^3$ — тритий. Неустойчивый изотоп тритий

*Таблица 42*

**Теоретически возможные разновидности воды**

| | | |
|---|---|---|
| $H^1O^{16}H^1$ | $H^1O^{17}H^1$ | $H^1O^{18}H^1$ |
| $H^2O^{16}H^2$ | $H^2O^{17}H^2$ | $H^2O^{18}H^2$ |
| $H^3O^{16}H^3$ | $H^3O^{17}H^3$ | $H^3O^{18}H^3$ |
| $H^1O^{16}H^2$ | $H^1O^{17}H^2$ | $H^1O^{18}H^2$ |
| $H^2O^{16}H^3$ | $H^2O^{17}H^3$ | $H^2O^{18}H^3$ |
| $H^1O^{16}H^3$ | $H^1O^{17}H^3$ | $H^1O^{18}H^3$ |

в природе встречается в ничтожно малых количествах. Кислород образует три изотопа: $O^{16}$, $O^{17}$ и $O^{18}$. В табл. 42 приведены теоретически возможные разновидности воды. Из них представляют интерес тяжелая вода $D_2O$ и обогащенная изотопом $O^{18}$ вода $H_2^1O^{18}$.

Сравнительные физические свойства $D_2O$ и $H_2O$ приведены в табл. 43 [31, 38].

Из табл. 43 видно, что разность температур кипения составляет 1,42° и разность в значениях плотности и температур, соответствующих максимумам плотности, очень мала. Большинство методов, применяемых для определения концентрации тяжелой воды в отсутствие масс-спектрометра, сводится к определению разности в плотностях по сравнению с природной водой [39].

*Таблица 43*

**Физические свойства $D_2O$ и $H_2O$**

| Свойства | $D_2O$ | $H_2O$ | Δ |
|---|---|---|---|
| Плотность, $\varrho_4^{20}$ | 1,1059 | 0,9982 | 0,1077 |
| Температура плавления, °С | 3,82 | 0,00 | 3,82 |
| Температура кипения, °С | 101,42 | 100,0 | 1,42 |
| Максимум плотности при температуре, °С | 11,6 | 4,0 | 7,6 |
| Вязкость, $10^3$ ед. CGS | 12,60 | 10,09 | 2,51 |
| Поверхностное натяжение, *дин/см* | 67,80 | 72,75 | 4,95 |
| Показатель преломления, $n_D^{20}$ | 1,32844 | 1,33300 | 0,00456 |

При этом особым преимуществом обладает метод «падающей капли», при котором необходимое количество пробы составляет 10 *мм*³. Для анализов, начиная с концентрации 0,5% D, можно также использовать интерферометр. Многочисленные методы основаны на измерениях коэффициентов теплопроводности газов $H_2$ и $D_2$. Эти методы применимы в диапазоне от 1 до 100% с точностью до 0,1% содержания D [39]. При помощи масс-спектрометра производят измерения до концентрации 0,1% с точностью 1% и до 0,015% — с точностью 5%. Содержание $O^{18}$ в тяжелой воде можно определить методом падающей капли или на масс-спектрометре. Обычно содержание изотопа указывают в атомных процентах.

Исходное вещество для получения тяжелой воды — природная вода, содержащая 0,0146 атомн.% D (1 : 6850). В дождевой воде концентрация D несколько выше (0,0200%) и соотношение составляет 1 : 5000 [38]. Природную воду с точки зрения ректификации следует представить как смесь легкокипящего $H_2O$ (100°) и тяжелокипящего компонента $D_2O$ (101,42°). Задача состоит в том, чтобы отделить 99,9837 вес.% $H_2O$ от 0,01623 вес.% $D_2O$.

Необходимо учитывать, что в природной воде наряду с молекулами $H_2O$ и $D_2O$ содержатся молекулы HDO. Тогда для относительной летучести $\alpha^*$ можно написать:

$$\alpha^* = \left( \frac{x_{HDO} + 2x_{D_2O}}{2x_{H_2O} + x_{HDO}} \right) \left( \frac{2y_{H_2O} + y_{HDO}}{y_{HDO} + 2y_{D_2O}} \right). \quad (170)$$

По Юри [40] $\alpha^*$ можно выразить через давления паров чистых компонентов:

$$\alpha^* = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}}}. \quad (171)$$

При выводе этого уравнения предполагали, что раствор идеальный. Давление паров HDO принимали за среднее геометрическое давлений паров $H_2O$ и $D_2O$. Константу равновесия для реакции

$$H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HDO \qquad (172)$$

в паровой фазе считали равной 4,0. На рис. 160 приведена кривая отношений давлений паров $\sqrt{P_{H_2O}/P_{D_2O}}$ по данным Киршенбаума [38].

Исходя из теории, число теоретических тарелок будет минимальным, если работать при возможно более низком давлении и, следовательно, при низких температурах. Однако это, во-первых, было бы сопряжено с трудностями при конденсации паров, во-вторых, производительность колонны была бы сильно ограничена большими объемами паров.

1 моль водяного пара (18 *г*) при 100° и 760 *мм* рт. ст. занимает объем 30,6 *л*, а при 10 *мм* рт. ст. (10°) этот объем возрастает до 1770 *л*. При применении тарельчатых и насадочных колонн получились бы такие значения гидравлического сопротивления колонны и допустимой скорости, которые привели бы к большой длительности процесса ректификации и сделали бы этот метод экономически невыгодным. Поэтому, как правило, работают при давлении 50—125 *мм* рт. ст. Значения $\alpha^*$ при температурах 40—60° лежат в пределах от 1,06 до 1,05.

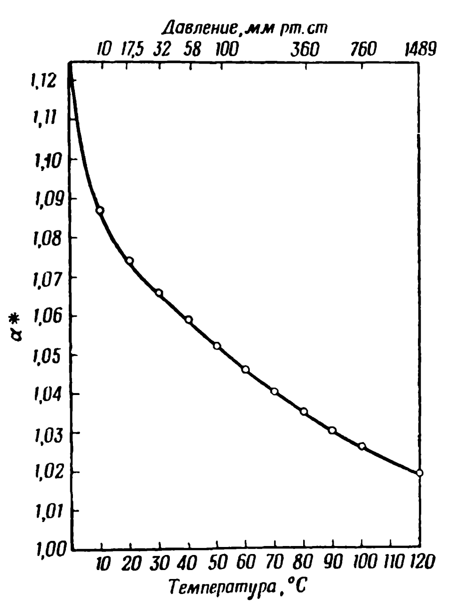



Рис. 160. Зависимость отношения давлений паров $\alpha^* = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}}}$ от температуры.

Для расчета необходимого числа теоретических тарелок графический метод Мак-Кэба и Тиле не применим, так как, во-первых, кривая равновесия очень полога и, во-вторых, рабочие концентрации близки к предельным значениям, как это видно из следующего примера:

$x_{B_1} = 0{,}000146$ $D_2O$ (атомные доли), исходная концентрация,
$x_{B_2} = 0{,}998$ $D_2O$ (атомные доли), конечная концентрация,
$\alpha^* = 1{,}05_9$ (при 40° и 55,3 *мм* рт. ст.).

Уравнение Фенске для этого случая в первом приближении дает следующее значение минимально необходимого числа теоретических тарелок для бесконечного флегмового числа:

$$n_{\text{мин.}} = \frac{\lg \frac{x_{B_2}(1-x_{B_1})}{x_{B_1}(1-x_{B_2})}}{\lg \alpha^*} = 308. \tag{173}$$

Оптимальное число теоретических тарелок равно примерно 700 [41]. Следует отметить, что в данном случае нужный компонент—высококипящий $D_2O$. При периодической ректификации $D_2O$ накапливается в кубе, а при непрерывной ректификации $D_2O$ выводят из куба. В дистиллат переходит обедненная вода с концентрацией $D_2O$ менее 0,0146 атомн.%.

Для особых условий ректификации изотопов пригодны формулы, предложенные Куном с сотрудниками [42]. Необходимое для разделения количество элементарных эффектов разделения определяют по уравнению:

$$\frac{x_E}{1-x_E} = \frac{x_B}{1-x_B} e^{n_{\text{эфф.}} \delta} \tag{174}$$

или

$$n_{\text{эфф.}} = \frac{1}{\delta}\left(\ln\frac{x_E}{1-x_E} - \ln\frac{x_B}{1-x_B}\right), \tag{175}$$

где $n_{\text{эфф.}}$ — необходимое эффективное число теоретических тарелок. Эта зависимость практически соответствует уравнению Фенске. Величину $\delta$ называют параметром разделения. Ее можно рассчитать, зная давление паров и предположив, что при смешении компонентов тепловой эффект смешения равен нулю:

$$\frac{P_l}{P_s} = e^{\delta} \tag{176}$$

где $P_l$ — упругость паров чистого нижекипящего компонента, $P_s$ — упругость паров чистого вышекипящего компонента) или же если относительная разность давлений насыщенных паров мала:

$$\delta = \frac{P_l - P_s}{P_s}; \tag{177}$$

$$\delta = \alpha - 1. \tag{178}$$

Для смесей с тепловым эффектом смешения, равным нулю, к которым относится большинство смесей изотопов, можно приближенно рассчитать $\delta$ по следующему уравнению:

$$\delta = 10{,}7\,\frac{\Delta T_s}{T_p}, \tag{179}$$

где $\Delta T_s$ — разность температур кипения обоих компонентов при атмосферном давлении, $T_p$ — температура кипения нижекипящего компонента при рабочем давлении $p$.

*Таблица 44*

**Параметр разделения $\delta$ для смесей изотопных соединений**

| Смесь | Разность температур кипения $\Delta t$, °C | Параметр разделения $\delta$ | Относительная летучесть $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O - D_2O$ | 1,6 | 0,05 | 1,05 |
| $H_2O^{16} - H_2O^{18}$ | 0,165 | 0,005 | 1,005 |
| $C^{12}Cl_4 - C^{13}Cl_4$ | 0,036 | 0,00125 | 1,00125 |

Далее предполагают, что оба компонента подчиняются правилу Трутона и зависимость теплоты парообразования обоих компонентов от температуры приблизительно одинакова. Тогда для температуры 70° получают значения $\delta$, приведенные в табл. 44.

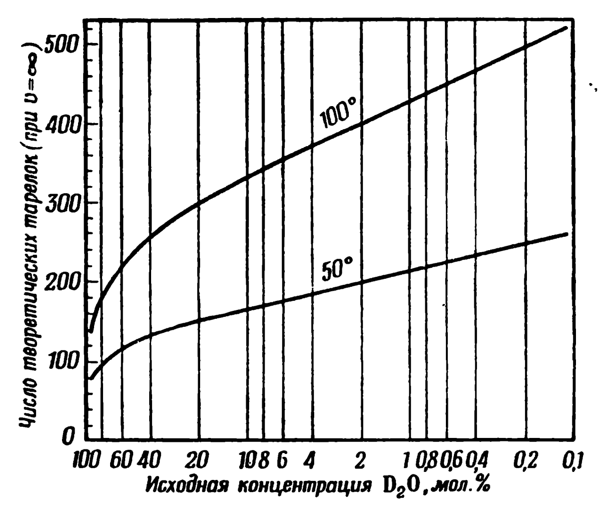



Рис. 161. Необходимое число теоретических тарелок при $v = \infty$ для получения $D_2O$.

Давление: 760 *мм* рт. ст. (100°) и 100 *мм* рт. ст. (50°); $x_{B_1}$ от 0,1 до 100 мол. %; $x_{B_2} = 99,8$ мол. %.

Кун с сотрудниками [43] при получении $D_2O$ сначала обогащали методом электролиза природную воду до содержания $D_2O$ 1,0 мол.% и только потом применяли ректификацию. В промышленности выбирают обратный путь [36, 37]. На рис. 161 показана

зависимость необходимого числа теоретических тарелок от концентрации $D_2O$ в исходной смеси при одинаковых значениях $x_{B_2}$=99,8 мол.%. Кривые построены для температур 50° (100 *мм* рт. ст.) и 100° (760 *мм* рт. ст.) при бесконечном флегмовом числе. Материальный баланс двухступенчатого аппарата Куна иллюстрирует рис. 162, из которого видно, что относительный выход[1]) на первой ступени составляет 1 : 1270, а на второй — 1 : 78.

Сложность осуществления такого отбора в лабораторных масштабах приводит к некоторым аппаратурным затруднениям. На примере аппарата Куна [43] поясним детали подобного процесса

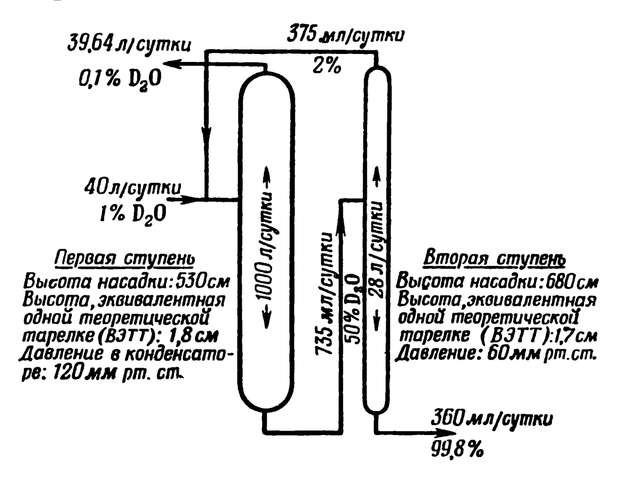



Рис. 162. Материальный баланс двухступенчатой установки Куна для получения $D_2O$.

(рис. 163). Исходная смесь (природная вода), находящаяся в сосуде *1*, испаряется и попадает в перегретые капилляры *2*, по которым равномерно поступает на колонки с насадкой из проволочной сетки. Количество паров контролируют по показаниям дифференциального манометра *5* между точками *3* и *4*. Нижние части колонок в зоне *6* обогревают водяным паром из *7* так, чтобы испарить все количество жидкости, стекающее вниз. Через капилляры, находящиеся в нижней части трубок — колонок, возможен отбор соответствующего количества паров в камеру *8* путем создания в последней некоторого разрежения. Посредством клапана *9* осуществляют контроль количества отбираемых паров, которые затем конденсируют в расположенном ниже холодильнике, откуда жидкость стекает в приемник *10*. Пары, поднимающиеся по колон-

[1]) Относительный выход — это отношение количества отходящей кубовой жидкости к количеству орошения, подаваемого в колонну.— *Прим. перев.*

кам, выводят в точке *4* и полностью конденсируют в конденсаторе *11*. Из сборника *12* конденсат перекачивают в сосуд *3*, откуда часть его отводят по барометрической трубе *14* в точном соотношении с количеством питания, подаваемого на колонки через капилляры *2*; для работ при низких давлениях вакуум присоединяют в *13* и выше точки отбора кубовой жидкости *10*.

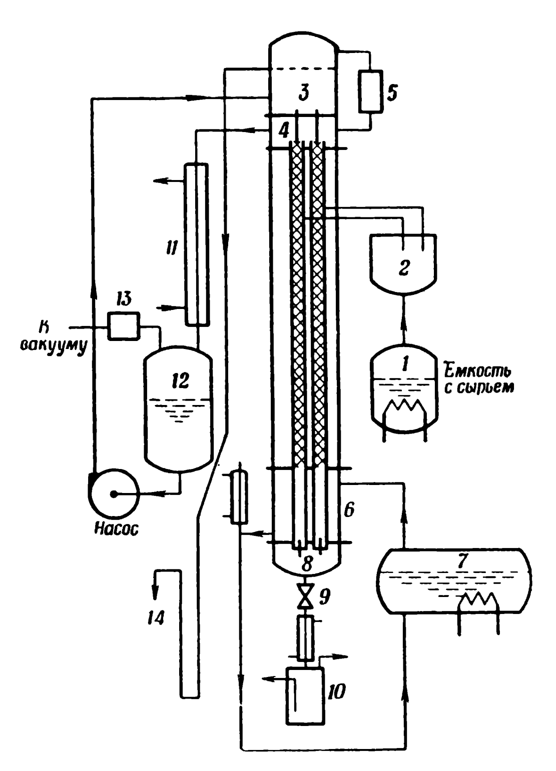
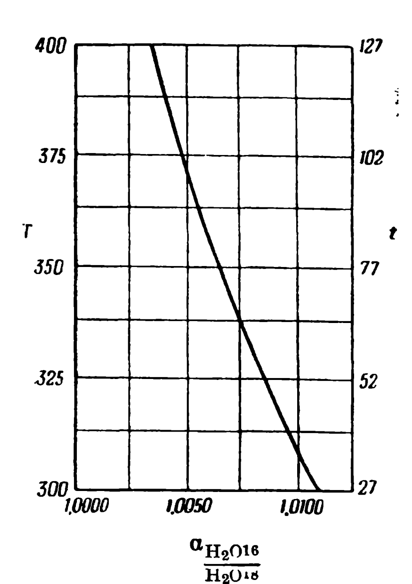



Рис. 163. Принципиальная схема многотрубчатой колонны Куна для получения $D_2O$.

При работе на воде природного состава производительность такого аппарата достигает 1,5 *кг/час*. Работают на нем в две ступени. На первой ступени концентрируют воду от 1,0 до 50 мол.%.D, на второй — от 50 до 99,8 мол.% D. Нагрузку поддерживают примерно на 10% ниже предела захлебывания. При заполнении трубок насадкой из колец Рашига, изготовленных из проволочной сетки, ВЭТТ должна составлять 1,7—1,8 *см*. Вода имеет высокий коэффициент поверхностного натяжения. Поэтому не удается достигнуть равномерного смачивания стенок трубчатых колонн, что делает необходимым применение в них насадки. Создание рав-

номерного распределения жидкости при получении тяжелой воды в насадочных колоннах представляет собой основную проблему.

Естественное соотношение изотопов кислорода составляет приблизительно $O^{16} : O^{17} : O^{18} = 2500 : 1 : 5$. Во время ректификации воды природного состава кубовая жидкость обогащена $O^{18}$. Как это видно из рис. 164, относительная летучесть $H_2O^{16}$ — $H_2O^{18}$ примерно на порядок ниже, чем у $H_2O^{16}$— $D_2O^{16}$. При 100° (760 *мм* рт. ст.) $\alpha \sim 1{,}005$, при 50° (100 *мм* рт. ст.) $\sim 1{,}007$. Все же положительным является тот факт, что в обычной воде исходная концентрация $O^{18}$ составляет 0,204 атомн. %. Поэтому относительный отбор из куба при получении $H_2O^{18}$ должен составлять лишь 1 : 500 по сравнению с величинами от 1 : 4000 до 1 : 7000 при получении $D_2O^{16}$, если хотят за одну ступень получить из воды природного состава концентрат с содержанием 60 или же 99,8 атомн.% вышекипящего компонента. Кун получал на своей колонке обогащение до 6 атомн.% $O^{18}$. Дностровский с сотрудниками [44] при применении колонки, имевшей от 400 до 600 теоретических тарелок, получали следующие суточные производительности в расчете на $H_2O^{18}$.




$\alpha_{\frac{H_2O^{16}}{H_2O^{18}}}$

Рис. 164. Зависимость относительной летучести $\alpha_{\frac{H_2O^{16}}{H_2O^{18}}}$ от температуры.

| | |
|---|---|
| 200 *мл* | 0,6 атомн. %, |
| или 50 *мл* | 1,7 атомн. %, |
| или 20 *мл* | 3,2 атомн. %. |

Дальнейшее концентрирование проводили при производительности 10 *мл* 12%-ной $H_2O^{18}$ в неделю. Для получения 50 атомн.% $O^{18}$ из воды природного состава требуется около 2500 теоретических тарелок.

Для этих разделений особенно хорошо себя зарекомендовала насадка Диксона, изготовляемая из проволочной сетки (100 меш), из фосфористой бронзы, представляющая собой кольца Рашига с s-образными перемычками [45]. Существует линейная зависимость между ВЭТТ и суточной производительностью колонны, например для колонны диаметром 88,9 *мм* ВЭТТ составляет

$$0{,}04\ x\ см, \qquad (180)$$

поэтому при производительности $x=25$ *л/сутки* ВЭТТ составит 1 *см* [44].

На рис. 165 показана стеклянная колонка периодического действия диаметром 19 *мм* и высотой 3,66 *м*, а на рис. 166 —

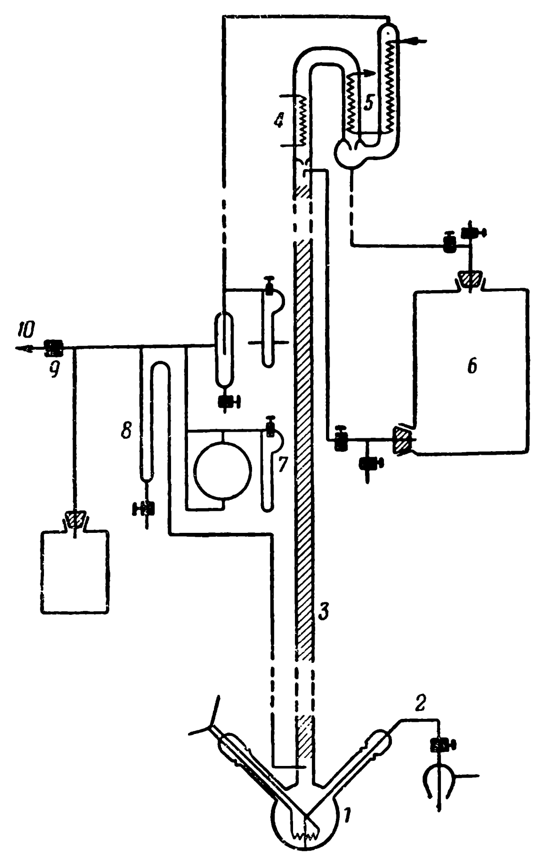



Рис. 165. Стеклянная установка для получения $H_2O^{18}$ периодическим способом.

*1* — кипятильник; *2* — отвод продукта ($H_2O^{18}$); *3* — колонка; *4* — дефлегматор; 5 — основной конденсатор; *6* — сборник; *7* — маностат; *8* — дифференциальный манометр; *9* — магнитный клапан; *10* — линия к вакуум-насосу.

колонка из меди диаметром 76,2 *мм* и высотой 9,14 *м*, работающая непрерывно. Насадка представляет собой кольца Рашига из проволочной сетки диаметром 1,6 *мм*. Колонки полностью автоматизированы. Электролиз кубовой жидкости, обогащенной $O^{18}$, проводят в специальных аппаратах. Выделяющийся изотоп $O^{18}$ реа-

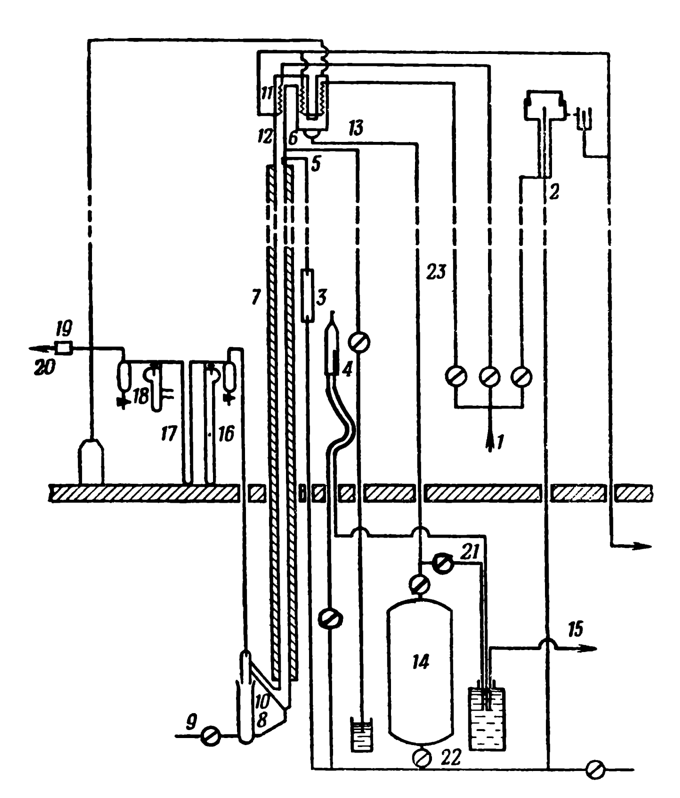



Рис. 166. Установка из металла для непрерывного получения $H_2O^{18}$.

*1* — основная подводка воды; *2* — подводка дистиллированной воды; *3* — расходомер; *4* — контрольная головка; *5* — линия питания; *6* — переточная трубка; *7* — колонка; *8* — кипятильник; *9* — отвод продукта; *10* — медная трубка (⌀ 25,4 *мм*) между кипятильником и колонкой; *11* — дефлегматор; *12* и *13*—основные конденсаторы; *14* — сборник; *15* — сточная вода; *16* — манометр для кипятильника; *17* — дифференциальный манометр; *18* — маностат; *19* — магнитный клапан; *20* — линия к вакуум-насосу; *21—23* — коммуникации.

гирует с водородом, который одновременно получают при электролизе. В качестве конечных продуктов получают таким образом $H_2O^{18}$ и $D_2O^{16}$ [44].

### *5.143* *Получение* $C^{13}$ и $Cl^{37}$

Ниже приведены еще несколько примеров применения ректификации для концентрирования изотопов. Относительная разность масс и относительная естественная концентрация особенно благо-

приятны у С и Cl:

$C^{12}$ 98,9%, $C^{13}$ 1,1% — Относительная разность масс 8,35%

$Cl^{35}$ 75,4%, $Cl^{37}$ 24,6% — Относительная разность масс 5,7%

Эти явления отчетливо проявляются при ректификации четыреххлористого углерода. Кун [42] получил на многотрубчатой колонне эффективностью 250 теоретических тарелок увеличение концентрации $C^{13}$ на 7% по сравнению с его первоначальным содержанием. Определения концентраций производили на масс-спектрометре. При этом было установлено интересное явление. Тяжелый изотоп углерода $C^{13}$ концентрировался в нижекипящей фракции, а $Cl^{37}$—в вышекипящей фракции. Этот эффект объяснил Брэдли [46]. Было установлено, что при ректификации $CCl_4$ происходит двойное разделение изотопов. Относительная летучесть для $C^{12}/C^{13}$ составляет примерно 1,002, что соответствует разности температур кипения около 0,06° (см. табл. 44.) Эффект концентрирования $C^{13}$ в дистиллате наблюдается также при ректификации хлороформа, бензола и метилового спирта. При ректификации хлороформа происходит концентрирование $Cl^{37}$ в кубе, а при ректификации метилового спирта в кубе концентрируется $O^{18}$. В табл. 45 приведены параметры указанных процессов [35].

## 5.2 МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В лабораторной практике находит применение не только периодическая перегонка, используемая в большинстве случаев, но и методы, обычно применяемые в промышленности. Стремление к повышению пропускной способности аппаратов привело к применению полунепрерывных и непрерывных методов работы. В отдельных случаях при разумном использовании может быть также целесообразным применение метода парциальной конденсации.

### 5.21 Периодическая и полунепрерывная перегонка

Если в процессе разгонки разделяют смесь, однократно введенную в куб аппарата, то такой процесс называют периодическим. При этом различают простую перегонку и фракционированную разгонку. При простой перегонке все количество дистиллата собирают в одном приемнике. После окончания процесса исходная смесь оказывается разделенной на две части: дистиллат и кубовый остаток. При фракционированной разгонке дистиллат состоит из отдельных порций (фракций). Основное отличие периодического процесса от непрерывного состоит в том, что при периодическом

*Таблица 45*

**Простое и двойное концентрирование изотопов при ректификации**

$n_{эфф.}$ — эффективное число теоретических тарелок;
$p_l$, $p_s$ — давление паров изотопов при температуре ректификации;
$x_{B_1}$ — концентрация в кубе колонны;
$x_{B_2}$ — концентрация в головке колонны;
$T_l$ — температура кипения вещества, содержащего легкий изотоп;
$T_s$ — температура кипения вещества, содержащего тяжелый изотоп

| Вещество | $n_{эфф.}$ | Разделение изотопов | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C^{13}$ (в дистиллате) | | | $Cl^{37}$ (в кубе) | | | $O^{18}$ (в кубе) | | |
| | | $\frac{x_{B_1}}{x_{B_2}}$ | $\frac{P_l-P_s}{P_s}$ | $T_l-T_s$, °C | $\frac{x_{B_1}}{x_{B_2}}$ | $\frac{P_l-P_s}{P_s}$ | $T_l-T_s$, °C | $\frac{x_{B_1}}{x_{B_2}}$ | $\frac{P_l-P_s}{P_s}$ | $T_l-T_s$ |
| Хлороформ | 610 | 0,62 | $-8\cdot10^{-4}$ | +0,02 | 1,06 | $+10^{-5}$ | −0,003 | | | |
| Четыреххлористый углерод | 80 | 0,90 | $-1{,}3\cdot10^{-4}$ | +0,033 | 1,003 | $+3\cdot10^{-4}$ | −0,001 | | | |
| Метиловый спирт | 140 | 0,97 | $-2\cdot10^{-4}$ | +0,0055 | | | | 1,50 | $3\cdot10^{\ 3}$ | −0,07 |
| Бензол | 80 | 0,98 | $-2{,}5\cdot10^{-4}$ | +0,006 | | | | | | |

процессе непрерывно изменяется состав и количество кубовой жидкости.

К более эффективному использованию тепла и высоким производительностям в обычных лабораторных установках приводит полунепрерывный метод работы. От периодического метода он отличается тем, что в куб по мере отбора дистиллата добавляют

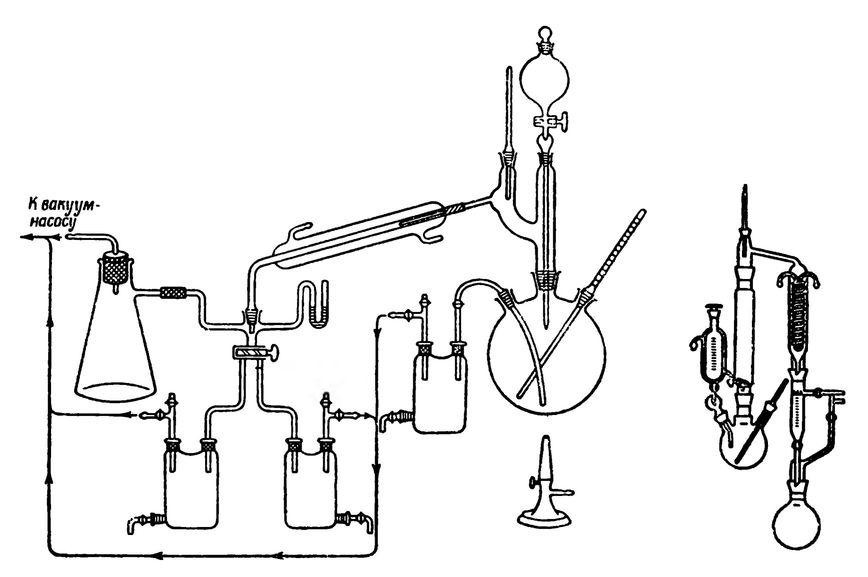



Рис. 167. Аппарат для полунепрерывной дистилляции в вакууме со склянками Вульфа в качестве приемника.

Рис. 168. Аппарат для полунепрерывной ректификации в вакууме с подогревом питания.

смесь, подлежащую разделению. В кубовой жидкости концентрируется вышекипящая часть разделяемой смеси. Питание исходной смесью может быть произведено непосредственно в куб или выше него. Исходная смесь должна быть предварительно нагрета до температуры, близкой к температуре кипения (см. рис. 151). Размер куба следует выбирать в соответствии с общим количеством перерабатываемой исходной смеси. Объем куба должен быть достаточным для накопления в нем высококипящей части сырья. Этот метод применяют главным образом тогда, когда нужно отделить легкокипящий предгон или же сконцентрировать смесь, содержащую растворенные твердые вещества. В последнем случае непрерывной подачей исходной смеси предотвращают загустевание или даже затвердевание кубовой жидкости. По истечении опреде-

ленного времени прекращают подачу питания и содержимое куба разделяют периодической ректификацией или же удаляют в качестве кубового остатка. Непрерывный отбор из куба невозможен, так как с питанием поступает легкокипящая часть, которая сначала должна быть отделена. На рис. 167 показан аппарат для полунепрерывной дистилляции в вакууме. Получаемый продукт собирают в склянки Вульфа. Аппарат (рис. 168), собранный также из обычных деталей, может быть дополнен колонкой. При использовании этого аппарата питание можно нагревать в сосуде с термостатированной рубашкой.

## 5.22 Непрерывная ректификация

При непрерывном методе работы подачу исходной смеси в противоположность периодической и полунепрерывной ректификации производят непрерывно в точке питания, расположенной между укрепляющей и исчерпывающей частями колонны (рис. 169). После пуска аппарата все условия проведения процесса ректификации остаются постоянными. Исходную смесь, предварительно подогретую до температуры в точке питания, разделяют в определенном соотношении на дистиллат и кубовый отход, имеющие постоянный состав. Задержка в колонне также остается постоянной при постоянных разностях температур и градиенте концентраций (см. главу 4.72).

Основное преимущество непрерывной ректификации состоит в том [28], что разделяемая смесь находится в сравнительно мягких температурных условиях. Кроме того, работая по непрерывному методу, часто удается на лабораторных аппаратах достигнуть производительности полупромышленных аппаратов периодического действия. Непрерывно действующие установки лабораторного типа с суточной производительностью по сырью от 10 до 20 *кг* могут быть применены для целей наработки, например для получения термически нестойких фармацевтических веществ, для отгонки растворителей и т. д. Сильно агрессивные вещества, которые вызывают в результате коррозии значительный износ аппаратуры, можно (за небольшим исключением) легко разделять в стеклянной аппаратуре непрерывного действия. Следует отметить, что разработанные таким образом методы можно перенести на полупроизводственные и производственные установки из фарфора, иенского стекла или металла. Другое преимущество состоит в том, что при устойчивой работе колонны получают дистиллат и кубовую жидкость постоянного состава. Кроме того, расход тепла оказывается значительно ниже, чем при периодической работе (т. е. достигается экономия во времени и в энергетических затратах). Предварительное условие осуществления непрерывного процесса разделения — постоянство состава питания во время работы — в лаборатории

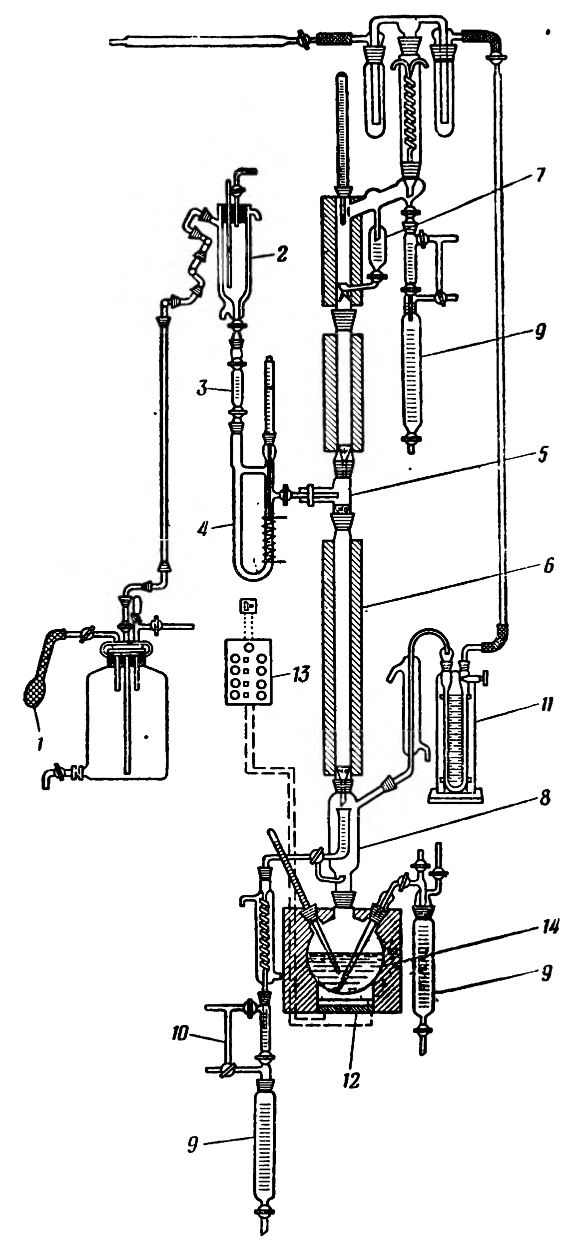



**Рис. 169.** Установка для непрерывной ректификации по нормалям «дестинорм» с вспомогательным оборудованием.

всегда соблюдается. Точный состав сырья может быть установлен предварительно аналитической ректификацией или пробной разгонкой (см. главу 7.2).

### 5.221 *Области применения*

Основные области применения непрерывной ректификации в лаборатории можно классифицировать следующим образом:

1. Опытная ректификация с использованием промышленных методов:

а) исследования по разработке процессов, которые должны быть осуществлены в полупромышленном или промышленном масштабе;

б) сравнительная ректификация, аналогичная промышленной.

2. Предварительное фракционирование больших количеств веществ (50—100 *л*):

а) отделение низкокипящего предгона;

б) выделение средней фракции;

в) отделение высококипящего остатка.

3. Наработочная ректификация с целью получения продуктов в количестве до 20 *кг* в сутки (см. главу 5.13):

а) разделение термически нестойких смесей;

б) выделение чистых компонентов из смеси;

в) очистка сырья и растворителей.

В промышленных ректификационных установках отчетливо заметна тенденция к переходу от периодических методов разделения к непрерывным. Это заставляет и исследовательские лаборатории также заниматься этими проблемами. Методы разделения для крупных установок необходимо предварительно разрабатывать в лаборатории в одинаковых аппаратурных условиях. Прежде всего, в случае многокомпонентной смеси экспериментальным путем обычно можно быстрее прийти к цели, чем посредством расчетов. Очевидно также, что это наиболее экономичный путь исследований, так как проведение опытов на промышленных установках требует значительно бо́льших затрат материалов, энергии и времени. В результате введения принципа изготовления лабораторных установок из отдельных деталей создана возможность в значительной степени приспособить лабораторную аппаратуру к промышленной схеме и благодаря этому воспроизвести (конечно, в уменьшенном масштабе) общее протекание процесса разделения. Таким образом поставленные лабораторные опыты дают основание для проектирования полупромышленных и промышленных установок. До сих пор часто оказывалось, что после решения проблемы разделения в лаборатории главная задача состояла в том, чтобы найти путь перехода от метода, созданного в лаборатории (без учета промышленных возможностей), к промышленной уста-

новке. Сборные комбинированные установки в значительной степени исключают такой путь[1]). Исследования по ректификации, описанные в главе 5.224, проведены с учетом особенностей промышленных установок. Кроме того, имеется возможность дополнительно изучать в лаборатории процессы разделения, уже внедренные в промышленность, и в случае нарушений в работе больших установок исследовать причины, их вызывающие, посредством сравнительной и модельной ректификации.

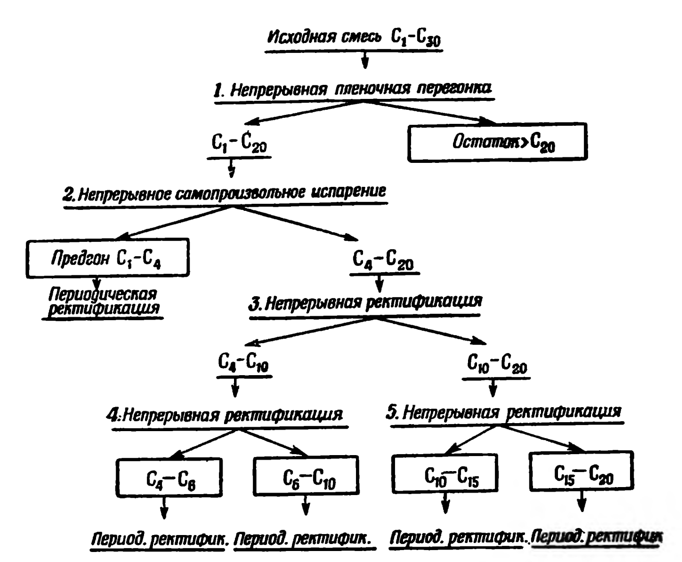



Рис. 70. Схема ректификации многокомпонентной смеси $C_1$—$C_{20}$.

Для двойных смесей с большой разностью температур кипения компонентов преимущества непрерывного разделения очевидны. При незначительных аппаратурных затратах можно проводить ректификацию непрерывно в течение продолжительного времени, достигая на лабораторной стеклянной установке как при атмосфер-

[1]) Следует, однако, иметь в виду, что эффективность ректификационной аппаратуры существенно зависит от геометрических размеров и лабораторные данные не могут быть использованы безоговорочно в промышленном масштабе. Моделирование ректификационных колонн различного типа является предметом специальных исследований. Необходимо также учитывать, что часто осуществление процесса ректификации в металлической аппаратуре отличается от такового в стеклянной установке, особенно в случае разделения термически нестойких веществ. Ввиду этого рекомендуется одновременно проводить исследования термической стойкости компонентов в присутствии материала, из которого предполагается соорудить промышленную установку.— *Прим. ред.*

ном давлении, так и в вакууме относительно высоких производительностей. При добавлении второй колонки можно осуществить непрерывное разделение тройной смеси. Известно, что для разделения смеси с $n$ компонентами необходимо $n - 1$ колонн. Но все же смеси с числом компонентов больше трех ввиду слишком больших аппаратурных затрат следует разделять не за один проход, а сначала непрерывно выделить две или три фракции, содержащие по нескольку компонентов, а затем эти фракции периодически разделить на отдельные компоненты.

Если разделяемая смесь содержит большой высококипящий остаток, то рекомендуется его отделить вначале пленочной ректификацией (см. главу 5.43), так как известно, что высокомолекулярная часть сырья может легко разлагаться или полимеризоваться. Такое предварительное отделение в мягких температурных условиях позволяет значительно повысить выход летучих компонентов. Низкокипящий предгон может быть отделен от основной части с высокой скоростью (до 3 *л/час*) при применении метода расширительной разгонки (Entspannungdestillation) (см. главу 5.42). Применение обоих описанных методов дает возможность получать основную часть смеси, свободную от высококипящего остатка, и затем разделять ее на фракции обычной ректификацией. Подобный процесс наглядно показан на схеме разделения многокомпонентной смеси $C_1 - C_{20}$ (рис. 170).

## *5.222 Теоретические расчеты*

Перед проведением непрерывной ректификации, как и перед периодической ректификацией, необходимо определить следующие параметры:

1) рабочее давление (атмосферное или вакуум);
2) необходимое число теоретических тарелок;
3) минимальное флегмовое число;
4) температуру питания;
5) необходимое количество тепла.

Каждой непрерывной ректификации предшествует периодическая — пробная или лучше аналитическая, в процессе которой определяют основные параметры.

Вопросы, связанные с выбором давления, подробно рассмотрены в главе 5.4. Необходимое число теоретических тарелок и минимальное флегмовое число рассчитывают так, как это было описано в главе 4.72. Температуру подогрева исходной смеси (питания) выбирают как можно ближе к температуре кипения. Расчет необходимых размеров колонки проводят так, как описано в главе 4.11, тепловые расчеты — в соответствии с главой 4.12. При расчете диаметра колонки следует учитывать, что в исчерпывающей части колонки количество флегмы по сравнению с укрепляющей частью

больше (соответственно количеству высококипящих компонентов в исходной смеси)[1]. В том случае если относительное количество дистиллата невелико (около 10—20%), рекомендуется диаметр исчерпывающей части колонки выбирать бо́льшим, чем получается по расчету, основанному на нагрузке укрепляющей части колонки.

### 5.223 Аппаратура для непрерывной ректификации

Несмотря на то, что в промышленности непрерывные методы работы внедрены уже давно, проблемами аппаратурного оформле-

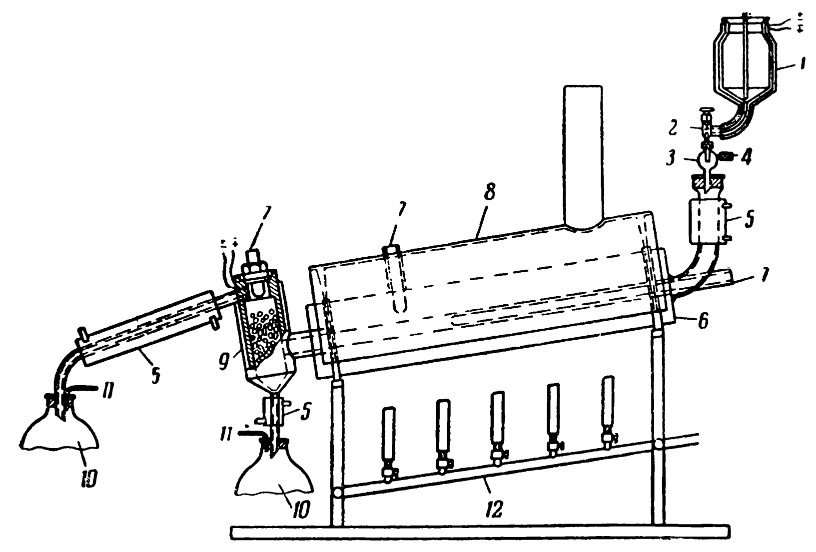



Рис. 171. Аппарат Бурстэна и Винклера (с обогреваемой трубкой) для непрерывной дистилляции.

1 — напорный сосуд; 2 — игольчатый вентиль; 3 — стеклянный шар для измерения подачи жидкости; 4 — присоединение вакуума; 5 — конденсатор; 6 — металлический блок; 7 — карман для термометра; 8 — кожух с изоляцией из асбеста; 9 — дефлегматор; 10 — приемник; 11 — подсоединение вакуума; 12 — газовые горелки.

ния в лабораторном и полупромышленном масштабах стали заниматься только недавно. В лаборатории использовали главным образом насадочные колонки. Для специальных целей применяли тарельчатые колонки, изготовленные из стекла; такие колонки использовали также для разделения агрессивных веществ. Уже в 1931 г. Бурстэн и Винклер [47] создали прибор для непрерывной дистилляции в трубке при атмосферном давлении и в вакууме (рис. 171),

[1]) Имеется в виду увеличение количества флегмы в исчерпывающей части за счет ввода питания в тех случаях, когда последнее вводят в виде жидкости. — *Прим. ред.*

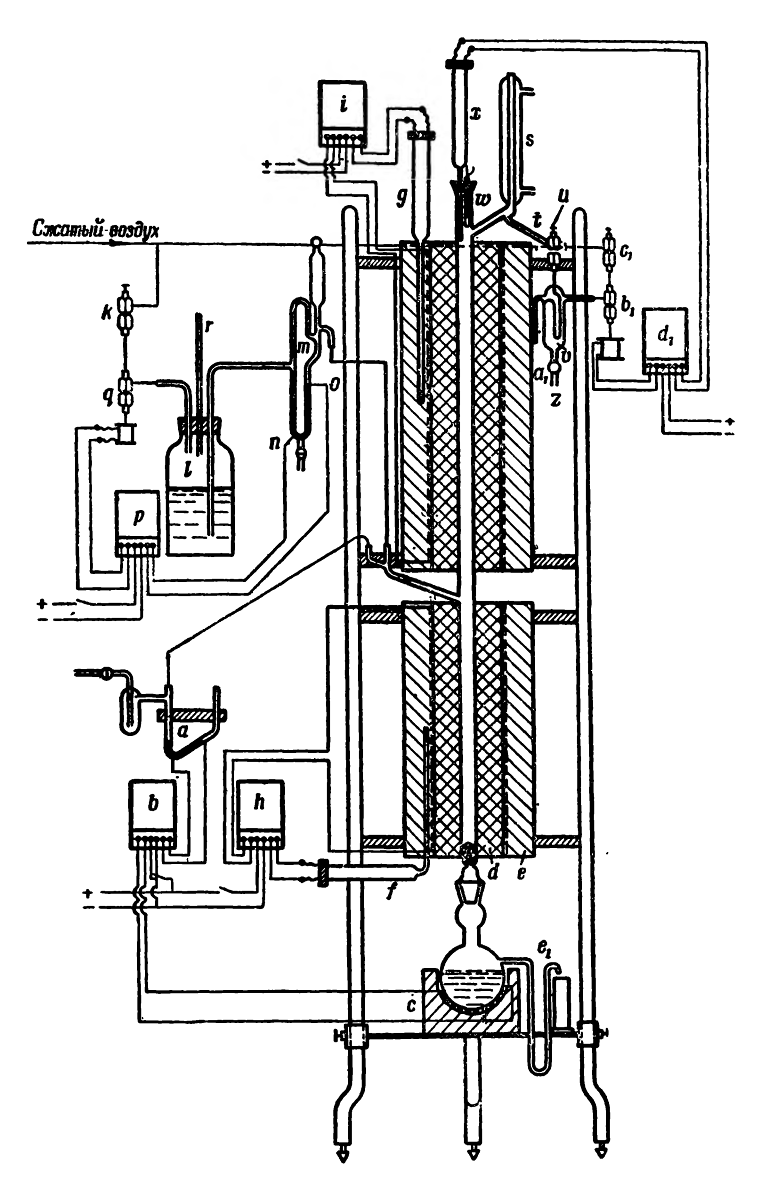



Рис. 172. Схема автоматизированной установки Коллинга и Трамма для непрерывной ректификации при атмосферном давлении.

*a* — контактный манометр; *b* — реле; *c* — электрический колбонагреватель; *d* — изолирующий кожух; *e* — обогревающий кожух; *f* и *g* — контактные термометры; *h* и *i* — реле; *k* — клапан; *l* — сборник с сырьем; *m* — реометр; *n* и *o* — электрические контакты реометра; *p* — реле; *q* — электромагнитный клапан; *r* — напорный капилляр; *s* — холодильник полной конденсации; *t* — капилляр; *u* — игольчатый клапан; *v* — приемник; *w* — термометр; *x* — контактный термометр; *y* — стеклянная трубка, изогнутая в виде сифона; *z* — спускной кран; $a_1$ — капилляр; $b_1$ — электромагнитный клапан; $c_1$ — игольчатый клапан; $d_1$ — реле; $e_1$ — перелив.

изготовленный из чугуна и никелевой стали. Прибор был предназначен для дистилляции высококипящих кубовых остатков перегонки сырой нефти. Он оказался также пригодным для дистилляции легко разлагающихся и пенящихся жидкостей, так как в нем был осуществлен принцип пленочной дистилляции. Отметим, что конструктивно прибор полностью соответствовал промышленным установкам. Поэтому все данные, полученные при его работе, можно было использовать для проектирования промышленных установок. Эриксен [48] для изготовления лабораторной установки применял детали со стандартными шлифами. Точную регулировку процесса он осуществлял с помощью контактного термометра и реле.

При использовании устройства для регулирования, описанного Коллингом и Траммом [49], достигается автоматическая работа колонки непрерывного действия. На рис. 172 показан общий вид установки Коллинга и Трамма, предназначенной для непрерывной ректификации при атмосферном давлении.

Хайет [50] предложил аппаратуру для крупнолабораторной регенерации растворителей, очистки сырья и получения чистых продуктов. Оригинальную конструкцию имеет куб насадочной колонки высотой 1,50 *м* и диаметром около 30 *мм*. Этот куб копирует промышленные конструкции и снабжен обогревом с циркуляцией (рис. 173). Здесь вновь проявляется стремление применять в лаборатории с целью изучения промышленные методы.

Стремление к возможно более простым конструкциям привело к созданию аппаратов по нормалям «дестинорм», изготовленных из отдельных деталей. Ввиду того что эти детали стандартизованы, можно при поломке какой-либо детали быстро заменить ее. Далее, ставят задачу в значительной степени копировать промышленные установки.

Для сравнительной ректификации применительно к промышленным тарельчатым колоннам и для модельной ректификации хорошо зарекомендовала себя колонка Бруна с вакуумной рубашкой. Большое преимущество этой колонки состоит в том, что в ней можно наблюдать за протеканием процесса ректификации. Правда, на этой колонке ввиду потерь тепла рекомендуют работать только до температуры верха 100° (см. главу 4.12), предполагая, что в вакуумной рубашке остаточное давление составляет $10^{-6}$ *мм* рт. ст. На рис. 174 изображена установка для непрерывного разделения тройных смесей.

В отношении регулирующих устройств для аппаратов по нормалям «дестинорм» принято компромиссное решение. Были созданы простые, но надежные детали и устройства, которые делают возможным точное полуавтоматическое регулирование работы установки (рис. 169) (см. главу 8.1). Ниже описаны эти устройства.

*1. Устройство для заполнения* (*рис. 169*). Посредством электрического воздушного компрессора или простой груши *1* напорный сосуд *2* непрерывно заполняют разделяемой жидкостью[1]).

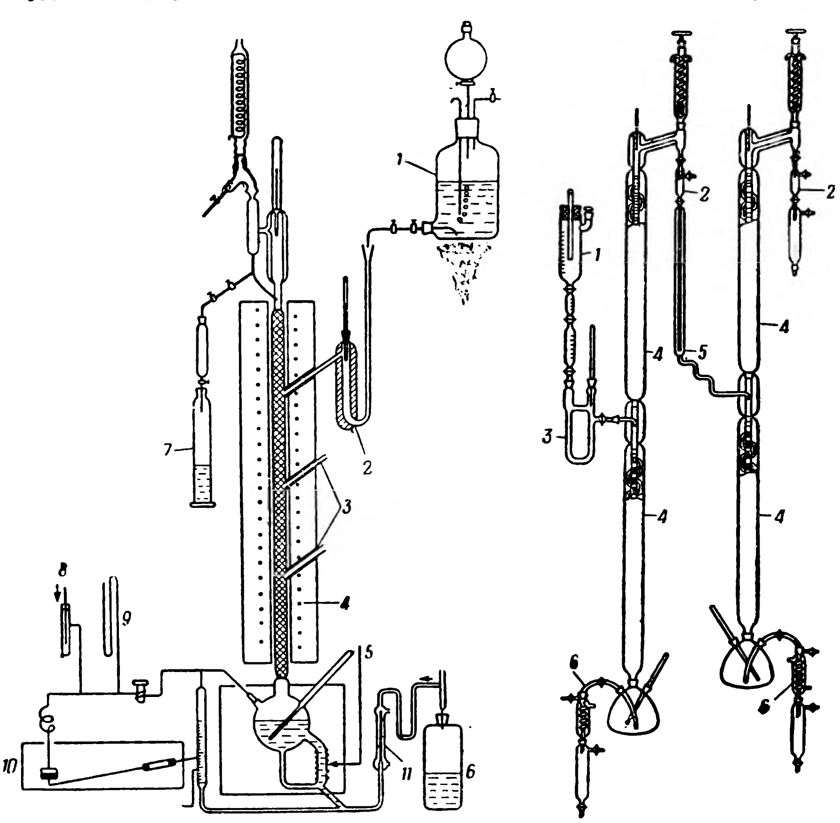



Рис. 173. Автоматизированная лабораторная колонка Хайета с циркуляционным обогревом, предназначенная для непрерывной ректификации.

*1* — напорный сосуд (склянка Мариотта); *2* — подогреватель исходной смеси (питания); *3* — точка ввода питания; *4* — колонка с обогревающим кожухом; *5* — циркуляционный обогрев куба; *6* — приемник кубового продукта; *7* — приемник дистиллата; *8* — подводка азота; *9* — манометр; *10* — контрольный манометр для регулировки обогрева куба; *11* — регулятор уровня жидкости.

Рис. 174. Установка с тарельчатыми колонками Бруна для непрерывного разделения тройных смесей.

*1* — напорный сосуд (склянка Мариотта); *2* — мерная бюретка; *3* — нагреватель питания. *4* — колонка; *5* — соединительная линия; *6* — отбор кубовой жидкости.

*2. Напорный сосуд*. Напорный сосуд представляет собой склянку Мариотта, поэтому давление жидкости на кран точной регули-

[1]) Удобнее работать, предусмотрев в сосуде *2* переливное устройство.- *Прим. ред.*

ровки, расположенный снизу, постоянно. Количество жидкости, протекающей через мерную бюретку *3*, остается поэтому тоже постоянным. Легко затвердевающие вещества можно подавать в жидком виде, применив термостатирующий кожух.

3. *Мерная бюретка*. Мерная бюретка служит для регулировки и контроля количества питания, которое затем нагревают до необходимой температуры в подогревателе исходной смеси *4*.

4. *Подогреватель исходной смеси*. Подогреватель исходной смеси представляет собой U-образную трубку, оба колена которой снабжены обогревающей обмоткой, соединенной через реле с контактным термометром, предназначенным для регулирования температуры (см. рис. 151). Для легкокипящих веществ кран на подаче открыт полностью. По закону сообщающихся сосудов жидкость заполняет U-образную трубку. В колонку попадает то количество жидкости, которое поступает из мерной бюретки. В случае работы с высококипящей исходной смесью закрывают кран на подаче, пока жидкость не поднимется в U-образной трубке и не станет перетекать по соединительной трубке в левое колено. Таким образом, в результате циркуляции достигают высокой температуры питания. Парафин удается таким путем нагреть до 350° (см. главу 8.22).

5. *Питательная часть*. Эту деталь *5*, снабженную сферическими шлифами, можно поместить между любыми царгами колонки для ввода питания.

6. *Царги колонки*. Царги колонки имеют ректифицирующую высоту 500 *мм*. Они снабжены для обеспечения адиабатичности процесса разъемным обогревающим кожухом *6*, температура которого с помощью газонаполненного или контактного термометра может быть установлена в соответствии с температурой колонки (см. главу 8.22).

7. *Головка колонки*. Посредством капилляров (см. рис. 146) и мерных бюреток *7* на линиях орошения и отбора дистиллата можно точно измерять нагрузку и устанавливать флегмовое число (см. главу 7.5).

8. *Мерник для возврата флегмы в куб*. Уже описанная деталь *8* (см. главу 4.104) служит для измерения количества флегмы, стекающей в куб, а также для отбора флегмы через холодильник в приемник *9*.

9. *Отбор из куба*. Деталь *10* служит для отбора кубового продукта при вакуумной ректификации. При пропускании больших количеств вещества приемную бюретку заменяют бутылью большего объема. Кроме того, имеется возможность осуществления непрерывного отбора из куба, применив куб с переливной трубкой[1]) (рис. 175).

[1]) Переливная трубка поддерживает постоянный уровень в кубе.— *Прим. перев.*

*10. Контактный манометр.* С помощью контактного манометра *11* через реле регулируют обогрев куба. Как только гидравлическое сопротивление колонки достигает установленной величины, нагрев куба *12* автоматически кратковременно выключается (см. главу 8.42).

*11. Распределительный щит.* Многочисленные электрические приборы, необходимые для проведения непрерывной ректификации, включают централизованно с распределительного щита *13*, снабженного контрольными лампочками. При помощи главного рубильника можно одновременно выключить все приборы (см. главу 9.2).

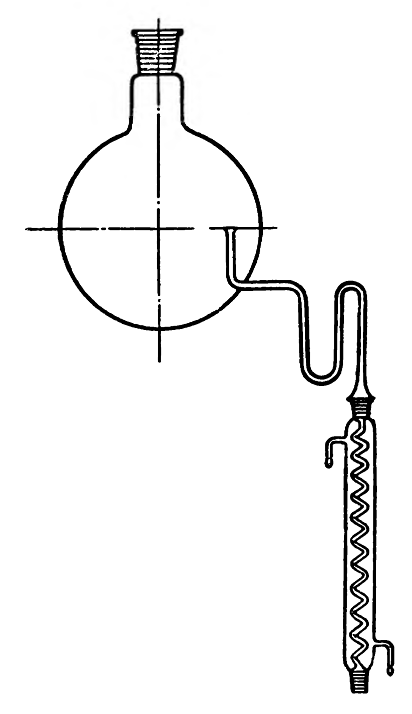


Рис. 175. Куб с переливной трубкой для непрерывного отбора кубового продукта.

*12. Приемники дистиллата.* Бюретки *9* изготовляют объемом до 2 *л*. Они имеют термостатирующий кожух, чтобы легко затвердевающие вещества сохранялись в жидком виде. Через бюретку с соединительной частью, расположенную справа, можно отсасывать из куба кубовый продукт.

*13. Колбонагреватель.* Колбонагреватель *14*, изготовляемый в случае необходимости для кубов двух размеров, является разъемным и имеет передвижной пластинчатый обогревающий элемент и хорошую теплоизоляцию из стекловаты. Через смотровое окошко можно наблюдать за состоянием содержимого куба (см. главу 7.7).

*14. Автоматическое включение вакуум-насоса.* Система автоматического включения вакуум-насоса, не показанная на схеме, с регулятором давления и буферной емкостью позволяет регулировать вакуум при любом остаточном давлении, обеспечивая значительную экономию электроэнергии (см. главу 8.312).

В заключение следует также отметить возможность сочетания различных непрерывных методов лабораторной ректификации, которая обеспечивается применением принципа изготовления установки из отдельных деталей. Это показано на рис. 176. Путем расширительной дистилляции отделяют от остатка основную фракцию, которую затем ректификацией на колонке непрерывного

действия разделяют на дистиллат и кубовый продукт. В этой установке шлифы установлены таким образом, что муфта в шлифовом соединении находится над конусом во избежание попадания в аппарат смазки, растворяемой парами. Кроме того, предусмотрена возможность отводить кубовый продукт из точки выше куба

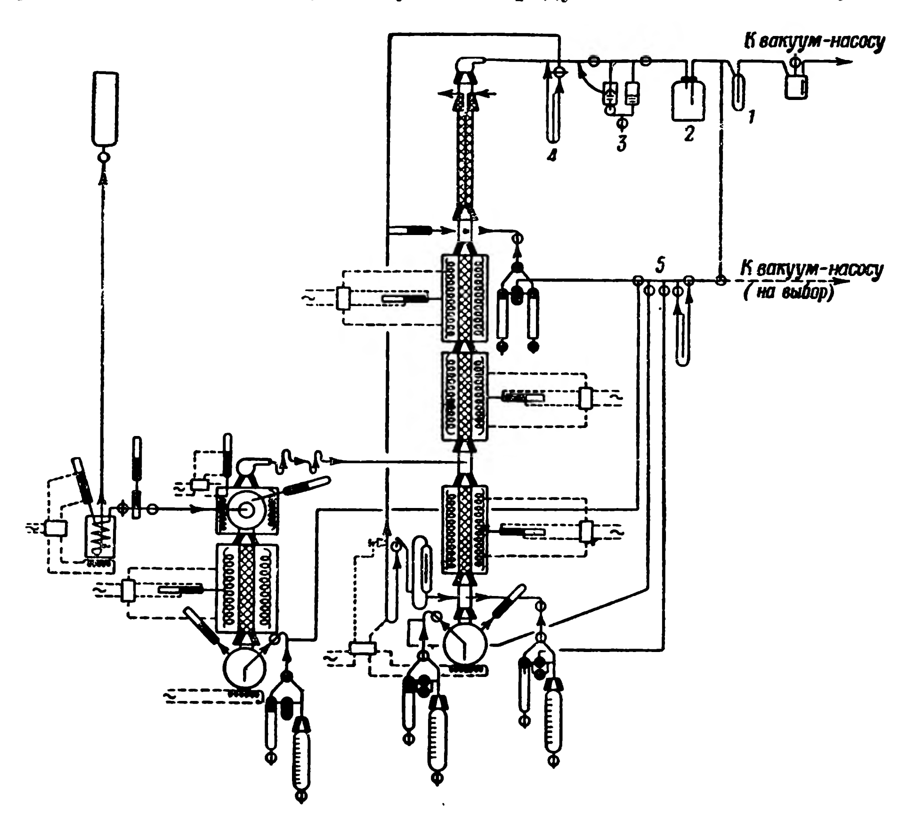



Рис. 176. Сочетание расширительной дистилляции с обычной ректификацией в лабораторной установке Штаге.

1 — адсорбционная ловушка; 2 — буферная емкость; 3 — маностат; 4 — манометр; 5 — распределительная панель.

в парообразном состоянии и конденсировать его в параллельно включенном холодильнике. Таким образом получают светлый, чистый продукт, в то время как при длительном нагревании в кубе он часто приобретает темную окраску. Аппарат для расширительной перегонки рассмотрен подробнее в главе 5.42. Устройство ректификационной колонки, применяемой в подобной лабораторной установке, описано Штаге [51].

### 5.224 Примеры из лабораторной практики

На описанных лабораторных установках для непрерывной ректификации жидких смесей при атмосферном давлении и в вакууме можно получать ту же четкость разделения, что и при периодическом методе работы. Это можно отчетливо видеть при анализе кривых разгонки продуктов непрерывной ректификации смеси жирных органических кислот $C_4$ — $C_{19}$ (рис. 177, 178). С помощью описанных регулирующих устройств можно непрерывно разделять на основные компоненты также и смесь фенолов. На рис. 179

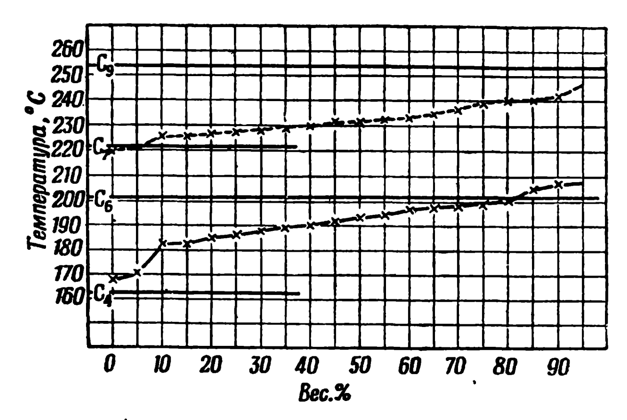



Рис. 177. Дистилляционные кривые (полученные пробной разгонкой) продуктов непрерывной лабораторной ректификации смеси жирных кислот $C_4$—$C_9$.

показана первая стадия разгонки, при которой граница разделения проходит между *о*-крезолом и *м*- и *п*-крезолами. Для контроля было отобрано 120 проб. Для кубового отхода определяли плотность, а для дистиллата — температуру затвердевания.

Как видно из диаграммы, в течение 22 час. наблюдались лишь незначительные отклонения в температурах питания, дистиллата и кубовой жидкости, а также их физико-химических свойств. Вакуум в системе также удавалось поддерживать строго постоянным с помощью автоматизированного стенда. Таким же способом непрерывно ректифицируют при флегмовом числе 10 и давлении 60 *мм* рт. ст. фенол с температурой затвердевания 37,0° и получают чистый фенол с температурой затвердевания 40,3° (99,2%). Кубовую жидкость непрерывно выводят из куба, в результате чего время пребывания ее в кубе существенно меньше, чем при периодическом методе, что в свою очередь позволяет в значительной степени избежать термического разложения. Применение непрерывных методов при азеотропной и экстрактивной ректифика-

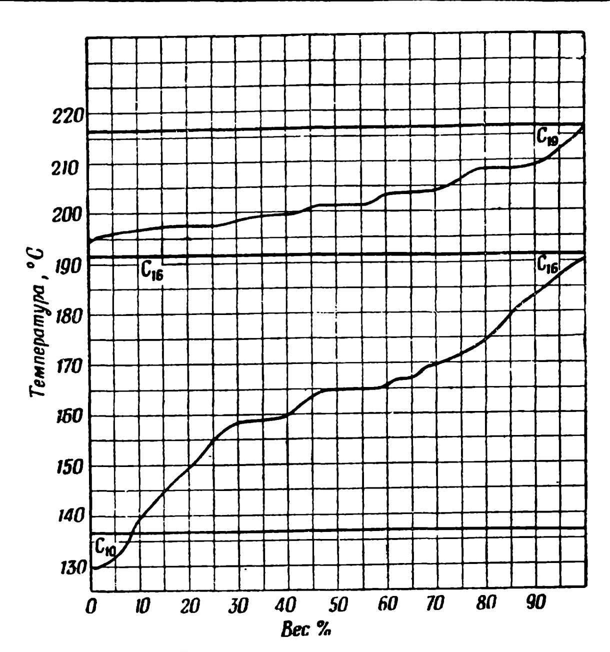



Рис. 178. Дистилляционные кривые (полученные пробной разгонкой) продуктов непрерывной лабораторной ректификации смеси жирных кислот $C_{10}$—$C_{19}$.

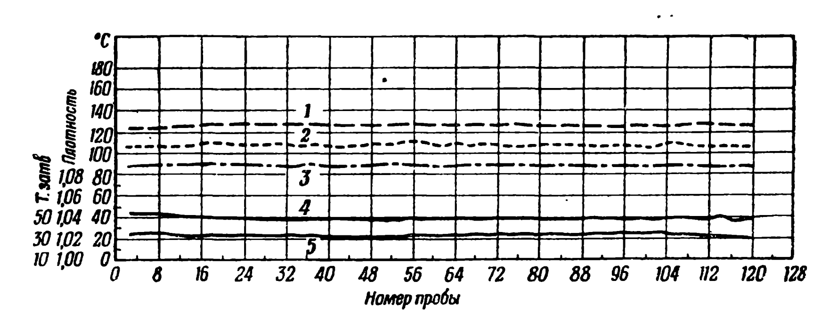



Рис. 179. Непрерывная ректификация сырой смеси фенолов при 30 *мм* рт. ст.

Продолжительность опыта 22 часа. Дистиллат: фенол + *о*-крезол, кубовый отход: *м*- и *п*-крезолы + ксиленол + высококипящий остаток. *1* — температура куба; *2* — температура питания; *3* — температура верха колонки; *4* — плотность кубовой жидкости; *5* — температура затвердевания.

ции, а также при расширительной и пленочной ректификации будет подробно рассмотрено в соответствующих разделах (главы 6.2, 5.42, 5.43 и 5.44).

### 5.225 Пуск установок непрерывной ректификации

Хотя работа отдельных устройств для управления процессом ректификации уже была описана в главе 5.223, все же необходимо обсудить еще несколько моментов, на которые следует обратить внимание (рис. 169). Во избежание длительного вывода колонки на режим смесь, вводимая в куб колонки, должна к моменту подачи питания иметь состав, соответствующий ожидаемому кубовому отходу. Одновременно необходимо обеспечить хорошее смачивание насадки. Поэтому жидкость, введенную в куб, сначала перерабатывают периодически, отбирая при этом соответствующее количество дистиллата ожидаемого состава, и только после этого начинают подачу питания, которое предварительно нагрето в подогревателе до требуемой температуры. По мерной бюретке устанавливают скорость подачи питания. В головке колонки устанавливают необходимое флегмовое число. Нагрузка укрепляющей части колонки зависит от количества питания; ее дополнительно регулируют с помощью контактного термометра. Как это видно из главы 4.72, установка должна работать таким образом, чтобы количества отбираемого дистиллата и кубовой жидкости в единицу времени соответствовали подаче исходной смеси (питания). Краны на приемниках для отбора из головки и куба устанавливают в таких положениях, чтобы в единицу времени через них проходили соответствующие количества вещества. В качестве примера можно привести непрерывное разделение смеси бензол — толуол, содержащей 20 об.% бензола. При подаче исходной смеси со скоростью 500 *мл/час* следует установить скорость отбора дистиллата 100 *мл/час* и скорость отбора кубовой жидкости 400 *мл/час*. При флегмовом числе 2 нагрузка должна составлять 300 *мл/час*. Как показывает практика, введение колонки в режим занимает от 0,5 до 1 часа, что выражается в колебаниях температур верха и куба (рис. 179)[1]. После того как отрегулирована температура подогрева питания, установка работает с постоянными показателями, а необходимое обслуживание ограничивается только контролем потоков и наблюдением за показаниями приборов.

## 5.23 Разделение методом парциальной конденсации

Под парциальной конденсацией (дефлегмацией) понимают частичную конденсацию движущегося потока паров. Ее осуществляют в специально приспособленных для этого частях колонны — дефлегматорах. Самопроизвольно дефлегмация происходит и при утечках тепла на стенках колонки при неудовлетворительной

---

[1]) Указанная длительность установления стационарного режима не относится к разделению близкокипящих веществ и изотопов, для которых пусковой период значительно больше. —*Прим. ред.*

теплоизоляции последних. Ее называют краевой конденсацией (рис. 180,*а*).

Ступенчатая дефлегмация потока пара на приборе из трубок (рис. 180,*б*) с постепенно понижающейся температурой охлаждения служит для разделения и получения различных фракций компонентов с большой разницей температур кипения.

Пары, выходящие из колонки, должны быть при ректификации разделены в определенном соотношении, которое вытекает из цели

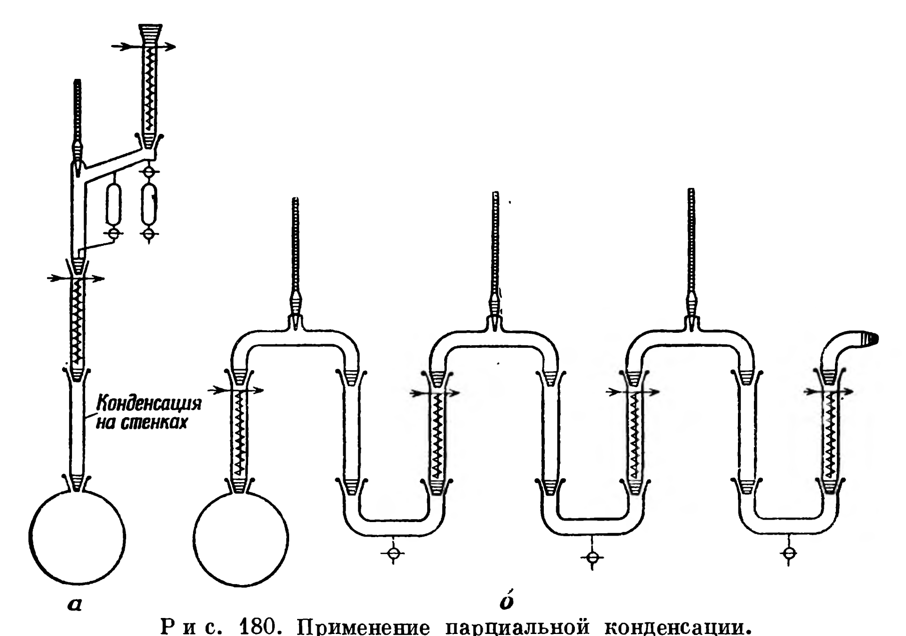



Рис. 180. Применение парциальной конденсации.
*а* — дефлегматор и конденсация на стенках; *б* — аппарат для парциальной ступенчатой конденсации.

разделения. В промышленности часто получают в дефлегматоре флегму, а отбираемый дистиллат конденсируют в продукционном конденсаторе. Таким образом стремятся использовать укрепляющее действие дефлегматора для конденсации высококипящей части[1]).

Ректифицирующее действие дефлегматора зависит от характера разделяемой смеси [52] и обычно составляет величину меньшую, чем одна теоретическая тарелка. Преимущество такого дефлегматора

[1]) В современных крупных установках парциальные конденсаторы применяют редко, так как это затрудняет регулирование колонн и делает последние более громоздкими из-за необходимости сооружения дефлегматоров на значительной высоте. Кроме того, укрепляющее действие дефлегматора становится относительно малым в установках с большим числом теоретических тарелок.— *Прим. ред.*

*Таблица 46*

**Ректифицирующее действие дефлегматора**

| Смесь | $x_1$, концентрация перед дефлегматором, мол.% | $x_2$, концентрация после дефлегматора, мол.% | $v$, флегмовое число | $n_{th.}$, число теоретических тарелок |
|---|---|---|---|---|
| Этиловый спирт — вода | 67 | 78 | 5 | 3 |
| Бензол — толуол | | 80 | 5 | 1 |

прежде всего в малой задержке. В табл. 46 приведены два примера, относящиеся к важнейшим промышленным процессам.

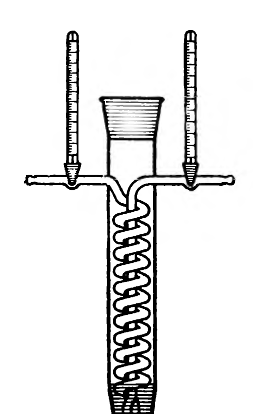


**Рис. 181.** Дефлегматор с измерением температур охлаждающей воды на входе и выходе.

Ректифицирующее действие дефлегматора можно рассчитать по формуле Фабуса:

$$\lg (V_i + 1) = \frac{1}{\alpha - 1} \left( \alpha \lg \frac{y_2}{y_1} + \lg \frac{1 - y_1}{1 - y_2} \right), \tag{181}$$

где $V_i$ — внутреннее флегмовое число, равное отношению

$$\frac{\text{Количество конденсата } (\textit{моль/час})}{\text{Количество входящего пара } (\textit{моль/час})},$$

$y_1$ — состав входящего пара (мольные доли), $y_2$ — состав выходящего пара (мольные доли).

Для определения из уравнения $y_1$ и $y_2$ разработана соответствующая номограмма [53]. Для многокомпонентной смеси Фишер [54] предложил уравнение для расчета концентрации паров, выходящих из дефлегматора, и состава конденсата. Герман [55] на основании многочисленных опытов предпринял попытку решить некоторые сложные проблемы парциальной конденсации. Несмотря на то, что эта работа предназначена для промышленных установок парциальной конденсации, она является также весьма ценной и для лабораторных условий.

В лабораторной практике в большинстве случаев работают с полной конденсацией паров. Частичную конденсацию (дефлегмацию) применяют только в том случае, если хотят провести сравнительную ректификацию, аналогичную промышленной. В этом случае дефлегматор устанавливают в верхней части колонки (рис. 181). Преимущество полной конденсации состоит в том, что она позволяет относительно просто делить конденсат в определен-

ном соотношении, в то время как установление постоянной флегмы при работе с дефлегматором очень затруднительно; даже незначительные колебания в количестве и температуре охлаждающей воды вызывают изменения составов и количеств флегмы и паров дистиллата. В большинстве случаев в промышленности количество флегмы при частичной конденсации вообще не измеряют, а регулируют охлаждение дефлегматора по температуре верха колонны. Количество образующейся флегмы рассчитывают приблизительно, измеряя количество и температуру охлаждающей воды на входе и выходе из дефлегматора с учетом теплоты испарения дистиллата. В промышленности в большинстве случаев работают с одними и теми же продуктами, поэтому такой метод вполне пригоден. Но в случае разделения многокомпонентной смеси подобное измерение количества флегмы становится слишком неточным.

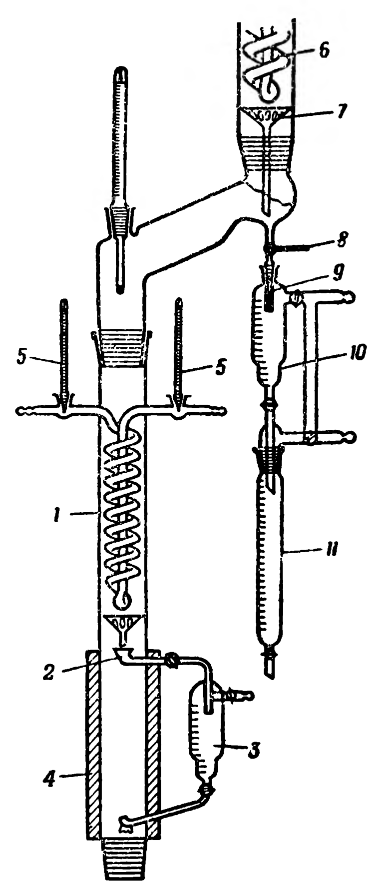



Рис. 182. Головка колонки по нормалям «дестинорм» для частичной конденсации с капилляром для счета капель.

*1* — дефлегматор; *2* — воронка; *3* — мерная бюретка; *4* — полуцилиндры из стекловаты; *5* — термометр на стандартном шлифе; *6* — холодильник; *7* — воронка с отверстиями; *8* — кран; *9* — капилляр для счета капель дистиллата; *10* — приемник; *11* — приемная бюретка.

Для лабораторных опытов с целью воспроизведения промышленных условий можно применять специально разработанную автором головку частичной конденсации по нормалям «дестинорм», показанную на рис. 182. Поднимающиеся пары частично конденсируют в дефлегматоре *1*. Образовавшийся конденсат отводят через приемную воронку *2* в мерную бюретку *3*, снабженную капилляром. Таким образом в любой момент можно точно измерить количество флегмы. Пространство между приемной воронкой и насадкой изолируют стекловатой *4*. Температуру охлаждающей воды на входе и выходе можно измерять термометрами *5* на стандартных шлифах. Пары, не сконденсированные в дефлегматоре, про-

ходят мимо термометра на шлифе в конденсатор *6*, где полностью конденсируются. Конденсат стекает в воронку с отверстиями *7* и при полностью открытом кране *8* попадает в капилляр *9* и далее в приемник дистиллата *10*. Между мерной и приемной (*11*) бюретками можно дополнительно установить холодильник.

Так как укрепляющее действие дефлегматора низкое, а регулирование в лабораторных условиях сопряжено со значительными трудностями, головки частичной конденсации применяют главным образом для проведения сравнительной ректификации. Ступенчатую же частичную конденсацию целесообразно применять для предварительного разделения смесей компонентов с большой разницей в температурах кипения, и прежде всего для отделения воды или другого легкокипящего предгона. В этом случае колонку заменяют системой трубок с встроенными в них конденсаторами, создавая понижающуюся температуру охлаждения паров (рис. 180*б*). Методом парциальной конденсации, например, можно относительно быстро и точно разделить сырую смесь жирных кислот $C_4$ —$C_{20}$ на фракции $C_1$ — $C_4$, $C_4$ — $C_9$ и $C_9$ — $C_{20}$. В промышленном масштабе этот метод применяют также для разделения низкокипящих углеводородов с четырьмя и менее атомами углерода.

По данным Юнге [56], правильно осуществленная частичная конденсация в колонке может повышать ее разделяющую способность. Речь идет при этом о конденсации на стенках в результате потерь тепла, нарушающих адиабатичность работы колонки. Аналогичные методы ступенчатого разделения описаны также Трэне [57]. Однако обширные теоретические исследования и расчеты Куна [58] показывают, что наиболее целесообразно применять частичную конденсацию в верхней части колонки.

## 5.3 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ПРОЦЕССА

Нормальной температурной областью для проведения ректификации считают область температур 20—250°. Если температуры кипения веществ, которые необходимо разделить, лежат ниже 20°, а в большинстве случаев ниже 0°, то применяют низкотемпературную ректификацию с использованием специальных охлаждающих средств. К высокотемпературной ректификации относят процессы, протекающие при температурах 250—400°. Возможна также изотермическая перегонка, при которой температуру в кубе поддерживают постоянной, а изменяют давление.

### 5.31 Низкотемпературная ректификация

Разделение легкокипящих углеводородов и таких газов, как $H_2$, $N_2$, $O_2$ и $CO$, может происходить как при помощи ректификации при атмосферном давлении с применением специальных охла-

ждающих средств, так и при помощи ректификации под давлением. Применяя повышенное давление, стремятся поднять температуру верха колонны до такой, которая позволяет применять обычные охлаждающие агенты (см. главу 5.45). Ввиду того что для ректификации под давлением необходима более сложная аппаратура, в лаборатории чаще применяют в этих случаях низкотемпературную ректификацию. Методика ее проведения разработана подробно; имеются полностью автоматизированные установки для температур от —190 до 20°. Применяют как насадочные, так и незаполненные спиральные трубчатые колонки.

Основные исследования, посвященные анализу газовых смесей, содержащих наряду с газами жидкие низшие углеводороды, проведены

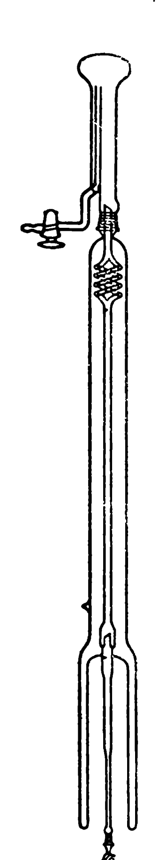


Рис. 183. Колонка Гроссе-Ётрингхауса для низкотемпературной ректификации с припаянным дефлегматором.

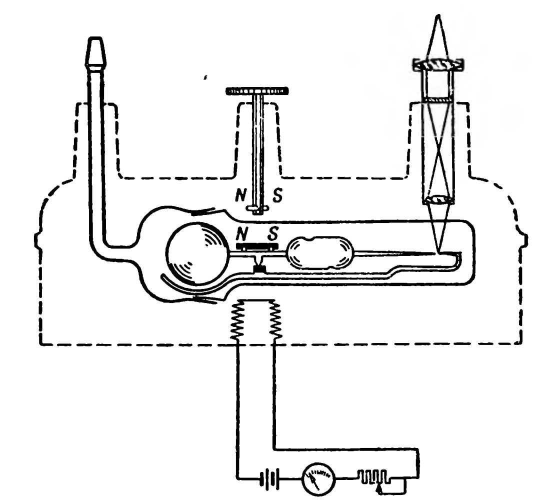



Рис. 184. Схема весов Штока для измерения плотности газа.

Подбильняком [59]. Он создал для этого колонку точного фракционирования с насадкой из тонкоскрученных проволочных спиралек, так называемой насадкой хэлигрид (см. рис. 276), которую применяют до сих пор и при обычной ректификации (см. главу 7.34). В прекрасном обзоре методов низкотемпературной ректификации Гроссе-Ётрингхаус [60] подробно объяснил технику работы, использовав опытный материал, приведенный в работах Вустрова [61].

Отбор проб должен производиться очень тщательно. Описаны полуавтоматические и автоматические устройства для периодического и постоянного отбора. Процесс разделения проводят следующим образом. Сначала при помощи жидкого азота (—195,8°) отделяют несконденсировавшуюся часть и анализируют ее на аппарате Орса с последовательно соединенными бюретками. Конденсирующуюся часть освобождают от $CO_2$, $H_2S$ и $NH_3$ в промывном сосуде и затем конденсируют. Для ректификации применяют насадочную колонку с посеребренной высоковакуумной рубашкой, имеющую удлиняющуюся спираль для компенсации температурных натяжений. Дефлегматор с конической трубкой припаивают (рис. 183) или устанавливают на шлифе. Он представляет собой сосуд, куда помещают охлаждающий агент, и также изолирован вакуумной рубашкой. Колонка и дефлегматор заполнены насадкой из стальных спиралек (V2A) размером $2 \times 2 \times 0,2$ *мм*. Установка автоматизирована с применением таких регулирующих устройств, как манометр с автоматической регулировкой давления и приспособлением для поддержания постоянной температуры в холодильнике. Шток и Гауптшейн [62] предложили очень удобное устройство для постоянного охлаждения головки колонки. Молекулярный вес газа можно определять на весах Штока (рис. 184) [63]. Измерения давления паров (см. главу 4.41) служат для определения содержания *н*- и изобутана.

Принцип работы подобных колонок рассмотрен ниже на примере колонки для низкотемпературной ректификации Коха и Гильберата [64], которая отличается простотой обслуживания. Колонка состоит из стеклянной трубки, изогнутой в виде спирали, подобно колонке Янцена (рис. 7*б*). Ее преимущество — низкая задержка (всего 3—4 *мл* жидкости), поэтому для загрузки достаточно 15—25 *г* (рис. 185). Колонка работает так же, как и аппараты для обычных температур. В этом случае применена полная конденсация, поэтому на такой колонке можно работать с любыми флегмовыми числами. Дистиллат можно отводить как в виде газа, так и в жидком состоянии.

Термометр *3* подвешен на тонкой проволоке; отверстие капилляра *4* уплотнено пицеином. От пробки на шлифе *5* отходит штуцер для соединения с небольшой осушительной трубкой.

Перед проведением ректификации каждый раз проверяют качество вакуумной изоляции при помощи высокочастотного течеискателя. При затемнении помещения газ в вакуумной рубашке не должен светиться; в крайнем случае допустима зеленая флуоресценция стенок. Если появилось свечение, то необходима повторная эвакуация. Для этого используют трехступенчатый диффузионный ртутный насос. Для вымораживания ртутных паров между колонкой и насосом включают охлаждаемый сосуд для адсорбции, заполненный активированным углем или силикагелем. Для смазки

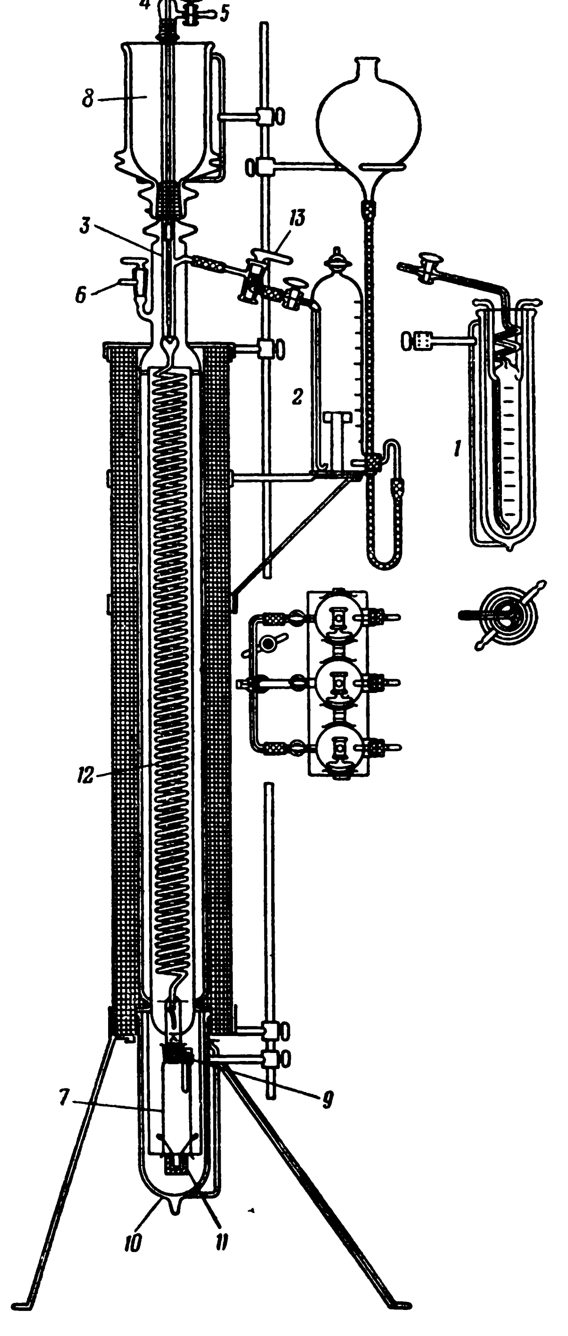



Рис. 185. Колонка Коха и Гильберата для низкотемпературной ректификации.

кранов применяют высоковакуумную смазку (см. главу 9.4). При достижении высокого вакуума ($10^{-5}$ *мм* рт. ст. и выше) кран *6* закрывают.

Сначала охлаждают куб колонки *7* смесью метилового спирта с сухим льдом или другим охлаждающим агентом в бане до требуемой температуры. Одновременно помещают охлаждающую смесь в холодильник *8*. Затем в кубе колонки *7* конденсируют высушенную и, если это необходимо, освобожденную от $CO_2$ пробу газа. Куб колонки снабжен шлифом *9*. Затем вместо охлаждающей бани ставят сосуд Дьюара *10* таким образом, что верхний край изолирующего сосуда соприкасается с держателем штатива. Испарение в кубе *7* производят, как обычно, с помощью электронагрева *11*. Без перегрева пары попадают в спиральную колонку *12*, которая снабжена для холодоизоляции высоковакуумной рубашкой с посеребренной поверхностью и дополнительной изоляцией из стекловолокна. На верхнем конце колонки предусмотрено измерение температуры в защитной трубке, которая исключает переохлаждение термометра *3* стекающим конденсатом. Отбор дистиллата производят ниже конденсатора через регулирующий кран *13*.

Для сбора дистиллата в жидком виде предусмотрен градуированный приемник *1*, куда дистиллат попадает по спиральному капилляру. Спиральный капилляр и приемник *1* помещены в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Вследствие конденсации паров дистиллата в спиралевидном капилляре ниже регулирующего крана возникает постоянное разрежение, с помощью которого и отсасывают пары из колонки. Для сбора дистиллата в газообразном состоянии предусмотрен после прохода его через регулирующий кран калиброванный сборник *2* с запорной жидкостью. Необходимое постоянное разрежение в этом случае получают, изменяя уровень запорной жидкости.

Для дистилляционных анализов сжиженных углеводородных газов $C_1$ — $C_5$ в июне 1952 г. разработан проект DIN 51611 [65]. Разработанный Гаммерихом проект DIN 51610 предусматривает также стандартизацию отбора проб. Для ректификации можно использовать как аппарат Гаммериха (рис. 186), так и метод T-N-D (рис. 187), в котором применяют колонку той же конструкции, что и колонка Коха и Гильберата. Колонка Гаммериха (рис. 186) представляет собой трубку диаметром 4 *мм*, заполненную алюминиевыми спиральками. В цилиндр, в который помещена колонка, наливают спирт и вводят сухой лед; цилиндр служит охлаждающей рубашкой, которую в свою очередь изолируют от окружающего воздуха вакуумной рубашкой. В аппарате Гаммериха предусмотрен отбор дистиллата как в жидком, так и газообразном состоянии, и установлена ловушка. Недостатком аппарата является невозможность точного регулирования флегмового числа, в то время как аппарат, работающий по методу T-N-D, позволяет точно изме-

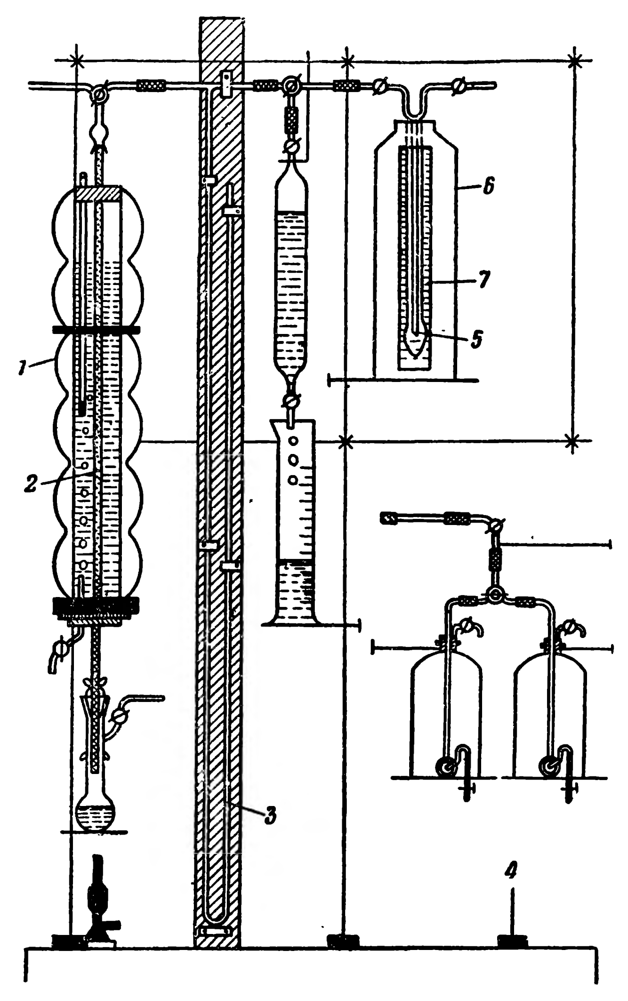



Рис. 186. Колонка низкотемпературной ректификации Гаммериха для газовых анализов.

*1* — вакуумная рубашка; *2* — колонка; *3* — ртутный манометр; *4* — сборник газа; *5* — ловушка; *6* — изоляционный сосуд; *7* — щель для визуального наблюдения.

рять количество флегмы в головке и кубе колонки; предусмотрен отбор дистиллата только в газообразном состоянии.

Для низкотемпературной ректификации небольших проб сжиженных газов (около 5 *мл*) пригодна установка Саймонса [66], которая помещена в сосуде Дьюара (рис. 188).

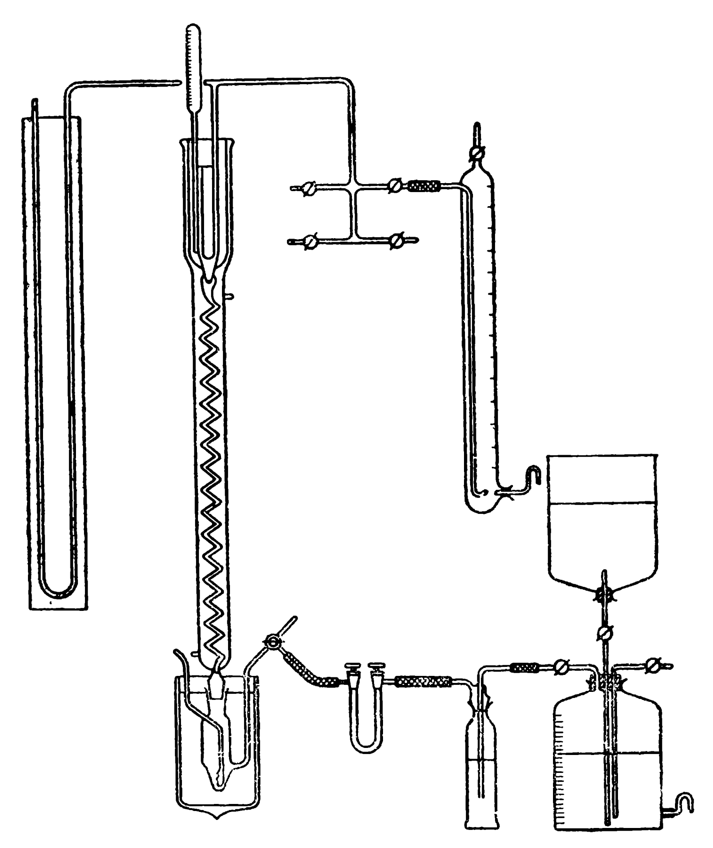


Рис. 187. Колонка низкотемпературной ректификации по методу T-N-D для анализа газов.

Последним достижением в развитии техники низкотемпературной ректификации является полностью автоматизированный аппарат Подбильняка. Аппарат марки «Термокон», серия 8700 (рис. 189) работает автоматически в области температур от —200 до 20° [67] (см. главу 8.1).

Видоизмененная колонка Подбильняка (модель «Ргугаз») (рис. 190) работает при загрузках 3—4 *л* газа (взятых при атмосферном давлении) и обеспечивает точность результатов 0,2%.

Для проведения ректификации необходимо около 2 час., столько же времени требуется для предварительной конденсации газа. Автоматический регистрирующий прибор непрерывно записывает температуру верха колонки. Соответствующая диаграмма разгонки приведена на рис. 191 [68].

Минимальное флегмовое число, выраженное соотношением числа молей, при низкотемпературной ректификации можно прибли-

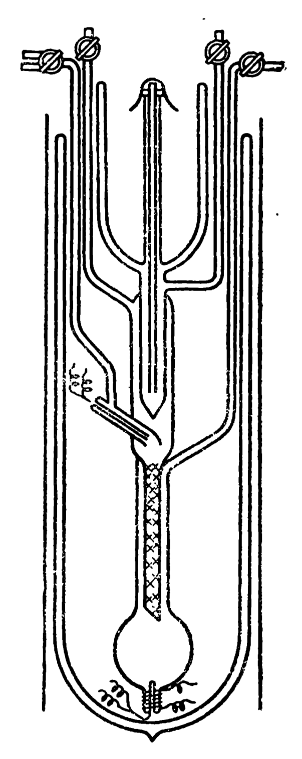


Рис. 188. Низкотемпературная микроколонка Саймонса.

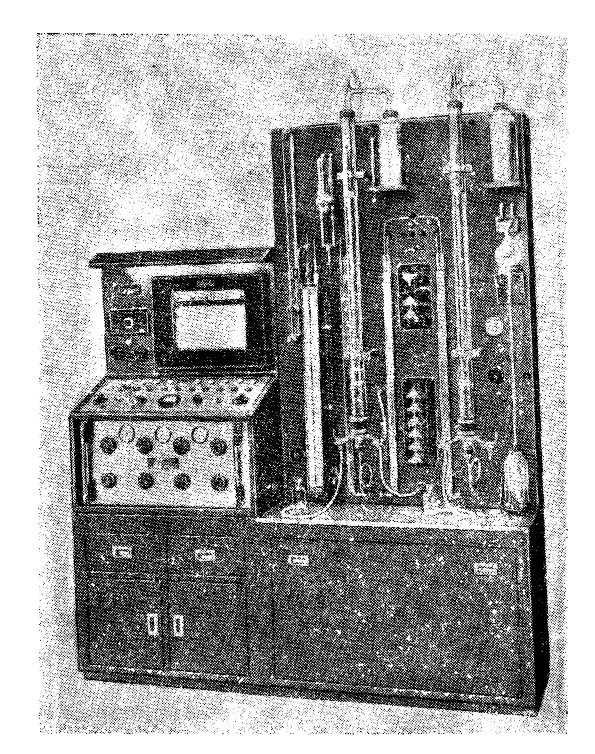


Рис. 189. Полностью автоматизированная колонка Подбильняка для низкотемпературной ректификации.

женно рассчитать по формуле Подбильняка [69], которая предполагает концентрацию кубовой жидкости равной 50 мол. %:

$$v_{\text{мин.}} = \left[x_E \cdot \frac{\alpha}{\alpha-1}\right]\left[\frac{1}{1-x_B}\right] \cdot \left[\frac{x_E}{\alpha-1}\right]\left[\frac{1}{x_B(1-x_H)}\right], \qquad (182)$$

где $x_E$ — мольная доля нижекипящего компонента в дистиллате, $x_B$— мольная доля нижекипящего компонента в кубе.

Для расчета минимального числа теоретических тарелок при бесконечном флегмовом числе служит диаграмма Подбильняка (см. приложение, табл. I/5, стр. 599) [69]. Диаграмма составлена для концентрации кубовой жидкости 50 мол.% с учетом относительной летучести компонентов смеси и желаемой концентрации дистиллата. Сначала находят по величине давления паров (см. главу 4.4.) относительную летучесть компонентов газовой смеси, которую предстоит разделить. Затем от найденного значения $\alpha$ идут

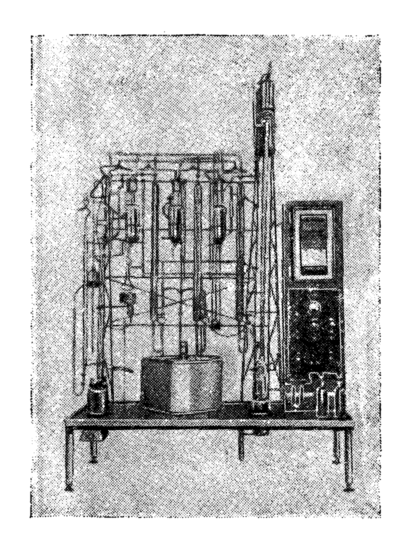


Рис. 190. Видоизмененная колонка Подбильняка (модель «Ругаз») для низкотемпературной ректификации.

Рис. 191. Диаграмма разгонки при низкотемпературной ректификации на аппарате, изображенном на рис. 190.

вниз до пересечения с кривой, соответствующей определенной концентрации дистиллата (80—99,9 мол. %). Идя от точки пересечения по горизонтали до края диаграммы, находят число теоретических тарелок. Далее, в табл. 47 приведены для некоторых смесей низкокипящих углеводородов минимальное число теоретических тарелок при $v=\infty$ и минимальные флегмовые числа, которые могут служить ориентировкой при аналогичных задачах разделения [70].

Из данных табл. 47 ясно, что разделение низкокипящих смесей является в большинстве случаев относительно простым процессом и для его осуществления достаточно применения колонок небольшой эффективности. Следует отметить, что приведенные значения относятся к $v=\infty$, а при конечных флегмовых числах условия должны соответственно измениться.

*Таблица 47*

**Минимальное число теоретических тарелок и минимальное флегмовое число при разделении двойных низкокипящих смесей**

| Смесь | $\alpha$ | $A$ | $B$ | $C$ | $D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Метан — этилен | 61,2 | 1,32 | 1,82 | 0,03 | 0,164 |
| Метан — этан | 107,0 | 1,14 | 1,60 | 0,018 | 0,093 |
| Этилен — этан | 2,3 | 6,5 | 9,2 | 1,60 | 7,95 |
| Этан — пропилен | 8,1 | 2,52 | 3,57 | 0,27 | 1,4 |
| Этан — пропан | 9,3 | 2,38 | 3,36 | 0,23 | 1,2 |
| Пропилен — пропан | 1,3 | 20,2 | 28,6 | 6,65 | 33,0 |
| Пропан — изобутан | 3,3 | 4,6 | 6,5 | 0,89 | 4,5 |
| Изобутан — *н*-бутан | 1,5 | 13,0 | 18,4 | 3,99 | 20,0 |
| Изобутан — изобутилен | 1,2 | 28.8 | 40,8 | 10,0 | 50,0 |
| Изобутилен — 1-бутилен | 1,03 | 25,5 | 36,0 | 8,98 | 43,5 |
| *н*-Бутан — изопентан | 2,8 | 5,3 | 7,5 | 1,16 | 5,8 |
| Изопентан — *н*-пентан | 1,33 | 18,6 | 26,3 | 6,25 | 30,1 |
| *н*-Пентан — *н*-гексан | 3,0 | 4,9 | 6,95 | 1,04 | 5,25 |

Примечание. $A$—необходимое число теоретических тарелок для разделения смеси при $x_B$=50 мол.%, $x_E$=99,5 мол.% и $v=\infty$.

$B$—необходимое число теоретических тарелок для разделения смеси при $x_B$=10 мол. %, $x_E$=99,5 мол.% и $v=\infty$.

$C$—минимальное флегмовое число для разделения смеси при $x_B$=50 мол.% и $x_E$=100 мол.% [1]).

$D$—минимальное флегмовое число для разделения смеси с $x_B$=10 мол. % и $x_E$=100 мол.% [1]).

## 5.32 Высокотемпературная и изотермическая перегонка

При температурах выше 250° обычно наблюдаются явления термического разложения органических веществ, поэтому в лаборатории редко работают при температурах от 250 до 400°. Все же встречаются такие смеси, для которых необходимо определить температуры кипения при атмосферном давлении, например смолы или высокомолекулярные парафины. При работе с горным воском часто специально проводят деструктивную перегонку для того, чтобы одновременно посредством крекинга выделить низкомолекулярную часть [71]. В других случаях удается избежать разложения и полимеризации, применяя ингибиторы [72].

Для высокотемпературной ректификации высокомолекулярных веществ при атмосферном давлении и в вакууме применяют только

---

[1]) Чистота дистиллата 100 мол.% указана с соответствующим округлением, так как принципиально получить абсолютно чистый дистиллат невозможно. —*Прим. ред.*

короткие колонки, насадка которых часто служит главным образом для того, чтобы избежать уноса брызг. Применяют крупную насадку, располагая ее на опорной решетке из проволочной сетки. Тарельчатые колонки для такого разделения непригодны. Само собой разумеется, что колонка от куба до конденсатора должна иметь обогревающую рубашку; необогреваемых частей не должно быть во избежание частичной конденсации по высоте колонки. Приемник также должен быть снабжен обогревающей рубашкой

*Таблица 48*

**Нагревательные бани для высокотемпературной ректификации**

| Теплоноситель | Максимальная температура, °C |
|---|---|
| Глицерин | 160 |
| Серная кислота | 250 |
| Полигликоли | 300 |
| Твердые парафины с т. пл. 30—60° | 300 |
| Минеральное масло | 330 |
| Солевая баня: | |
| 40 вес.% $NaNO_2$ | 150—500 |
| 53 вес.% $KNO_3$ | |
| 7 вес.% $NaNO_3$ | |

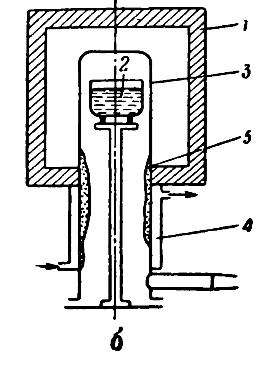
или иметь электронагревательную обмотку. Целесообразно облучать отборный кран ифракрасным или обычным тепловым излучением во избежание его заедания. Наилучшим является применение электромагнитных клапанов.

При высокотемпературной ректификации в лаборатории в большинстве случаев для обогрева кубов применяют масляные и солевые бани [73]. Температуру в них можно регулировать контактным термометром. Недостаток таких бань — в трудности поддержания постоянной температуры и в необходимости их охлаждения. В табл. 48 приведены значения температур, достигаемых на таких банях (см. главу 7.7).

Большое преимущество солевых бань состоит в том, что их можно применять в большом диапазоне температур. При работе они не дымят. При прекращении работы необходимо вынуть куб из бани и смыть водой оставшуюся на нем соль.

За последнее время приобрела значение очистка металлов посредством перегонки и прежде всего в тех случаях, когда можно отделить в виде паров легкокипящую часть от тяжелокипящей [74].

Это имеет место при перегонке с целью разделения Al—Zn, Al—Mg, Pb—Zn, Ag—Zn и Ag—Pb. В лаборатории необходимо освоить соответствующую аппаратуру, чтобы решить проблему сначала для малых количеств веществ. На рис. 192 показаны два лабораторных прибора с боковым и направленным вниз потоками паров [75].



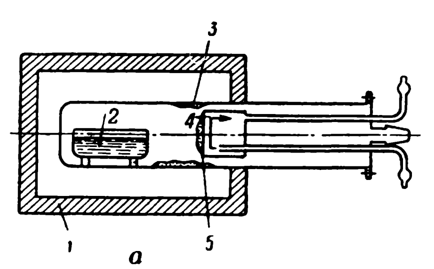




Рис. 192. Устройства для перегонки металлов.

*а* — с боковым отводом паров; *б* — с потоком паров, направленным вниз. *1* — печь; *2* — расплав; *3* — приемник; *4* — конденсатор; *5* — конденсат.

Одним из часто применяемых в лаборатории случаев перегонки металлов является перегонка ртути с целью отделения олова, кадмия и благородных металлов. Вследствие относительно низкой температуры кипения ртути (357° при 760 *мм* рт. ст.) для перегонки достаточно остаточного давления около 10 *мм* рт. ст., создаваемого водоструйным насосом. Аппарат, изготовленный из кварца или тугоплавкого стекла, в большинстве случаев работает непрерывно, по принципу пароэжекционного насоса, поэтому после предварительной откачки с помощью водоструйного насоса эвакуация аппарата в процессе работы осуществляется самопроизвольно [76]. На рис. 193 показан принцип работы прибора.

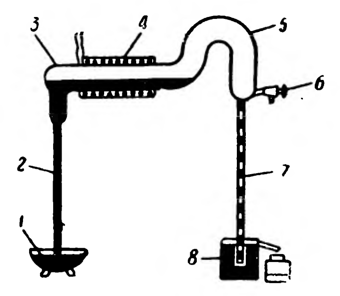



Рис. 193. Прибор для дистилляции ртути.

*1* — сосуд для ртути, подвергаемой дистилляции; *2* — подъемная трубка; *3* — дистилляционная трубка; *4* — электрообогрев; *5* — зона конденсации; *6* — подсоединение вакуума для пуска аппарата; *7* — капилляр для отвода конденсата[1]); *8* — приемник с перетоком.

Во время проведения изобарической перегонки давление постоянно, и количество вещества, переходящее в дистиллат, устанавливают в зависимости от температуры. При изотермической перегонке имеет место обратная картина: темпе-

[1]) В смеси с захваченными пузырьками воздуха.— *Прим. ред.*

ратуру в кубе посредством термостатирования сохраняют постоянной, непрерывно уменьшая давление. В этом случае получают дистилляционную диаграмму, в которой давление (ось ординат) и перешедшее в дистиллат количество вещества (ось абсцисс) указаны при постоянной температуре. Этот метод применяют в тех случаях, когда хотят установить, какой вакуум необходим для испарения определенного количества многокомпонентной смеси, если, например, для обогрева имеется в распоряжении пар только определенных параметров. Эхолс и Гелус [77] использовали изотермическую перегонку для того, чтобы определить количества кубовых остатков смеси, которые соотвествуют определенному давлению при постоянной температуре. Возможно также построение изотермической кривой равновесия[1]).

## 5.4 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПЕРЕГОНКИ ПО ПРИМЕНЯЕМОМУ ДАВЛЕНИЮ

Перед проведением перегонки в каждом случае необходимо решить, при каком давлении целесообразнее всего осуществлять процесс. В тех случаях, когда это возможно, следует работать при атмосферном давлении, так как пропускная способность аппаратуры в вакууме сильно падает и, кроме того, работа в вакууме или под давлением требует введения дополнительных устройств. Размерности давления и области применяемых давлений приведены в табл. IV/3 (см. приложение, стр. 569).

Газовые смеси, содержащие низкокипящие углеводороды, разделяют либо методом низкотемпературной ректификации при атмосферном давлении, либо ректификацией под давлением. Для разделения термически нестойких и высококипящих органических веществ применяют вакуумную ректификацию при остаточном давлении 760—1 *мм* рт. ст. для уменьшения влияния температуры. Высокая производительность может быть достигнута применением метода расширительной перегонки при остаточных давлениях 20—1 *мм* рт. ст. Термически нестойкие вещества нельзя перегонять непосредственно из куба, поэтому их перегоняют в мягких условиях с применением метода пленочной перегонки при остаточных давлениях 20—$10^{-1}$ *мм* рт. ст. Для разделения веществ с низкими упругостями паров и высоким молекулярным весом (250—1200) применяется молекулярная дистилляция, в которой достигаются остаточные давления от $10^{-3}$ до $10^{-6}$ *мм* рт. ст., при которых средняя длина свободного пробега молекул соизмерима с размерами аппаратуры.

---

[1]) Изотермические данные по равновесию пар — жидкость более удобны для термодинамического анализа.— *Прим. ред.*

## 5.41 Вакуумная дистилляция и ректификация

Под вакуумной перегонкой мы понимаем процессы разделения, которые протекают при давлении в газовом пространстве ниже давления окружающей атмосферы. Остаточное давление в колонках при вакуумной ректификации достигает 0,5 *мм* рт. ст. Если необходимы более низкие давления, то в этих случаях следует применять специальную аппаратуру.

Основное преимущество вакуумной перегонки по сравнению с перегонкой при атмосферном давлении состоит в снижении температуры кипения. За счет снижения температуры кипения становится возможным разделять вещества ниже их температуры разложения. Поэтому вакуумную перегонку прежде всего применяют для термически нестойких и особенно для полимеризующихся веществ. В качестве примеров из химической промышленности назовем дистилляцию минеральных масел и ректификацию сырой смеси фенолов, которые проводят при 20—60 *мм* рт. ст., а также синтетических жирных кислот, которые разделяют при 1—20 *мм* рт. ст. Вакуумную ректификацию применяют также и в тех случаях, когда нет опасности разложения веществ, однако температуры кипения веществ настолько высоки, что по теплотехническим соображениям ректификация при пониженном давлении становится предпочтительной. Это имеет место, например, при работе с различными эфирными маслами. Преимущество вакуумной перегонки заключается не только в снижении температуры кипения, но и в том, что равновесные данные при пониженном давлении оказываются более благоприятными, чем при атмосферном[1]).

Если смесь образует при атмосферном давлении азеотроп, то с понижением давления азеотропная смесь обогащается легкокипящим компонентом. Можно достичь и такого вакуума, при котором азеотроп исчезнет[2]). Например, смесь этиловый спирт — вода при 70 *мм* рт. ст. не образует азеотропа (см. главу 6.21). Вакуумной ректификацией при 70 *мм* рт. ст. можно получить абсолютный спирт без добавки посторонних веществ. Но при этом температура кипения спирта сравнительно низка — около 28°. Поэтому выбор вакуума зависит также от того, какие имеются охлаждающие средства для обеспечения конденсации паров.

Другим обоснованием применения вакуума может являться еще и тот факт, что, например, в промышленности для обогрева имеется пар только низких параметров и только при пониженном

---

[1]) В общем случае это утверждение неверно. — *Прим. ред.*

[2]) Смещение состава азеотропов с изменением давления зависит от соотношения скрытых теплот испарения компонентов. Следует также иметь в виду, что снижением давления не всегда удается разрушить азеотроп, так как при этом может раньше произойти кристаллизация разделяемой смеси.— *Прим. ред.*

давлении можно обеспечить достаточную разность температур между температурой обогревающего пара и температурой куба. Не следует забывать и вопросы коррозии, которые на практике имеют важное значение. Часто вследствие коррозии куба и нижней части колонны повышение температуры выше определенного предела является нежелательным.

Таким образом, имеется целый ряд факторов, приводящих к необходимости применения вакуумной перегонки. Экономические и технические соображения с учетом всех факторов позволяют выбрать оптимальный вакуум.

Выбор оптимального давления при ректификации подробно рассмотрен в главе 4.62. Расчет размеров колонок приведен в главе 4.11. Очень важно правильно выдержать необходимые размеры вакуумной подводки. Потери давления в трубопроводе при умеренном вакууме в трубопроводах диаметром менее 200 *мм* рассчитывают по закону Пуазейля [74]:

$$\Delta p = \frac{V \cdot 8 \cdot \eta \cdot l}{r^4 \cdot \pi \cdot t}, \tag{183}$$

где $\Delta p$ — потеря давления (*ат*), $V$ — объем потока газа (*м*$^3$), $\eta$ — абсолютная вязкость газа $\left(\frac{кг \cdot сек}{м^2}\right)$, $l$ — длина трубопровода (*м*), $r$ — радиус трубопровода (*см*), $t$ — время (сек.).

Гаррис [78] разработал удобную номограмму (табл. 11/5, см. приложение, стр. 600), с помощью которой можно быстро установить, являются ли достаточными размеры вакуумной подводки. Сначала определяют величину $A$, которая характеризует гидравлическое сопротивление вакуумной подводки. От значения длины подводки $l$ до значения диаметра трубопровода $d$ проводят прямую, которая пересечет шкалу $A$ в точке $P_1$. Если теперь провести прямую через точку $P_1$ и $S_2$, характеризующую производительность предусмотренного вакуум-насоса, то можно получить на шкале $P_2$ точку пересечения $P_0$, которая соответствует создаваемому давлению. Коэффициент полезного действия очень просто рассчитать по формуле:

$$N = \sqrt{1 + (P_0/P_1)^2} - P_0/P_1. \tag{184}$$

Полученная величина $P_0$ представляет собой нижний предел давления, который намеченная вакуумная установка может создавать с допустимым коэффициентом полезного действия. Критерием пригодности служит граница между областями: если $P_1 > P_0$, то предусмотренная система откачки допустима, а если $P_1 < P_0$, то недопустима.

На практике достаточно соединить точки $P_1$ и $S_2$, а также $d$ и $l$, и точку пересечения перенести на шкалу $A$. Если $P_1$ лежит выше $P_2$, то размеры вакуумной подводки достаточны. Более точный

расчет приведен в оригинальной работе [78]. Для перегонки в лаборатории пригодна стеклянная вакуумная подводка диаметром 20—30 *мм*. Применяют трубки длиной 1—2 *м*, соединяя их вакуумным каучуком.

Установки для вакуумной перегонки отличаются от аппаратуры, работающей при атмосферном давлении, своими размерами (см. главу 4.11). Необходимы также некоторые дополнительные детали, такие, как устройство для присоединения к вакууму, которое обычно совмещают с охлаждаемой ловушкой (рис. 194), и соответствующий вакуумный приемник (см главу 7.6). Остаточное

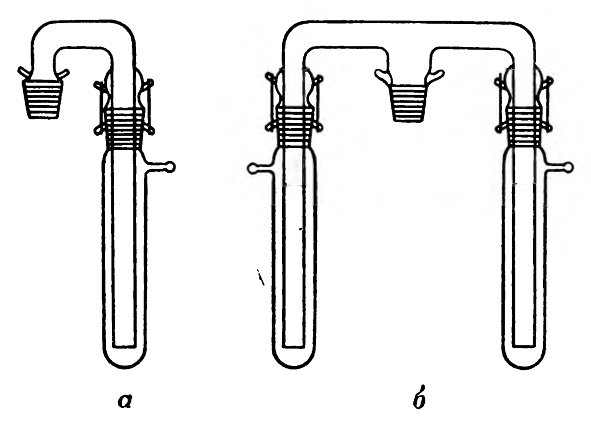



Рис. 194. Устройства для присоединения вакуума с припаянной охлаждаемой ловушкой.

*а* — для аппарата без регулирования потери давления; *б* — для аппарата с регулируемой потерей давления.

давление следует измерять непосредственно после точки присоединения вакуума, чтобы между этой точкой и местом замера температуры не происходило заметной потери давления. Рекомендуется в каждом отдельном случае с целью контроля предусмотреть между местом замера температуры и местом замера вакуума измерение разности давлений (см. главу 8.3).

Для вакуумных работ предпочтительными являются шлифы серии 1 по DIN 12242 (табл. II/3, см. приложение, стр. 550); в тех случаях, когда смазка шлифов легко растворима, а также для работ в тонком и высоком вакууме применяют шлифы серии О, которые соответствуют приведенным в старом стандарте DIN 12243 высоковакуумным шлифам (см. главу 3.1). Так как обычные краны при работах в вакууме часто пропускают, созданы специальные формы кранов для вакуумных работ. На рис. 195 показан вакуумный кран, у которого муфта с одной стороны закрыта; на рис. 196— тот же кран, но с ртутным затвором. Кран Вебера (рис. 197)

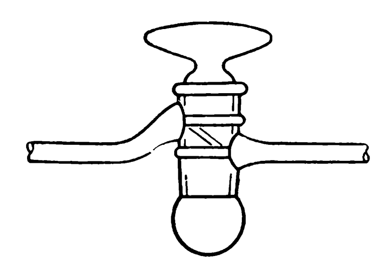


Рис. 195. Вакуумный кран с муфтой, закрытой снизу.

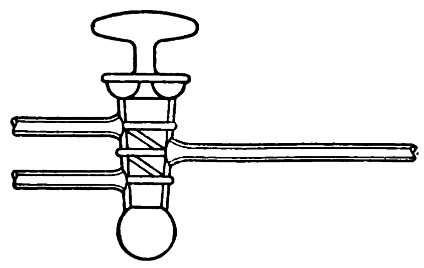


Рис. 196. Вакуумный кран с ртутным затвором.

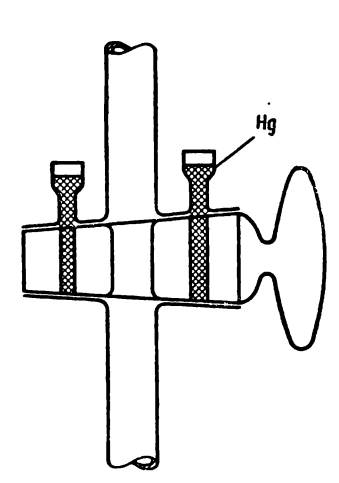



Рис. 197. Кран Вебера без смазки.

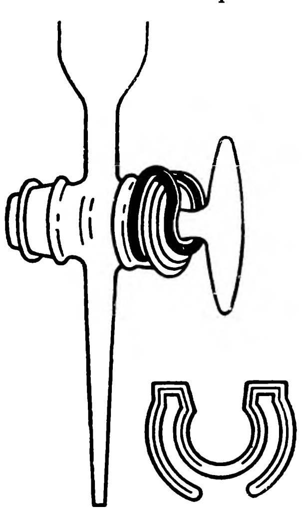
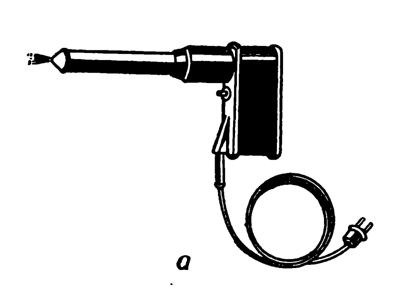


Рис. 198. Предохранительное приспособление для кранов в виде стальной пружинки.



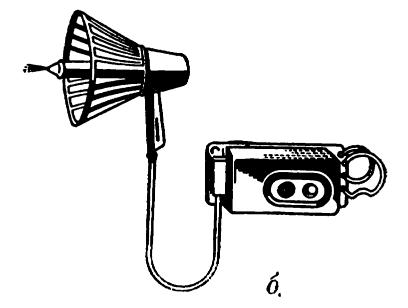




Рис. 199. Высокочастотный течеискатель со щеточным электродом.
*а* — без экранирования; *б* — экранированный (изготовитель: Д-р Штёрер и сын, Лейпциг).

работает без смазки. Уплотнение осуществлено двумя кольцами, образуемыми ртутью. При вращении пробки крана всегда существует опасность того, что пробка выдвинется и внутрь попадет воздух. Этого можно избежать, применяя резиновую шайбу или кольцо, а еще лучше — небольшое предохранительное приспособление в виде стальной пружины (рис. 198).

Для создания вакуума применяют водоструйные и водокольцевые насосы, пароэжекционные установки, а также электрические насосы различных типов. Для высокого вакуума необходимы ртутные и масляные диффузионные насосы. Более подробные данные можно почерпнуть из соответствующей специальной литературы по вакуумной технике [74, 76, 79—82][1]).

После сборки вакуумного аппарата необходимо провести его испытание на герметичность. Сначала проверяют величину вакуума, создаваемого насосом, подсоединив буферную емкость на 5—10 *л*. Затем последовательно идут дальше, проверяя прежде всего краны и шлифы. Прежде чем перейти к отдельным деталям, проверяют места спаев, в которых часто обнаруживаются дефекты. Целесообразно расположить краны на установке таким образом, чтобы можно было отдельно испытать на герметичность различные ее части. Для испытания герметичности используют высокочастотный течеискатель типа Тесла́ с электродом в виде щетки (рис. 199). В месте пропускания́ воздуха проскакивает искра. Можно также прослушать аппарат со стетоскопом или же, создав избыточное давление около 0,5 *ати*, предполагаемые места пропусков смазать мыльным раствором. Изящный метод состоит в том, что на аппарат во время его нахождения под вакуумом наносят кисточкой слабощелочной раствор флуоресцеина или эозина в метиловом спирте. Затем его облучают в темноте ультрафиолетовым светом; при этом места пропусков будут отчетливо флуоресцировать [83]. Специальные методы испытаний для высокого вакуума описаны Лапортом [76] и Мёнхом [79]. Места пропусков можно уплотнить пицеином или замазкой, если термические нагрузки не очень высоки. Однако практика показывает, что лучше всего или заменить отдельную деталь, или запаять место пропуска.

Герметичность установки $D_i$ характеризуют падением давления $\Delta p$ в единицу времени, отнесенным к объему ректификационной аппаратуры:

$$D_i = \frac{V \cdot \Delta p}{t} \; \frac{\text{л} \cdot \text{мм рт. ст.}}{\text{сек}}, \qquad (185)$$

где $\Delta p$ — падение давления (*мм.* рт. ст.), $t$ — время измерения (сек.), $V$ — объем ректификационной аппаратуры (*л*). Значения $D_i$ должны быть в пределах от $10^{-3}$ до $10^{-5}$.

[1]) По вопросам выбора отечественного высоковакуумного оборудования см. Савинский К., Заводская лаборатория, № 9, 1111—1127 (1955).— *Прим. ред.*

## 5.42 Расширительная перегонка

К числу непрерывных методов промышленной перегонки относится расширительная перегонка (Entspannungsdestillation). Несмотря на большие преимущества, этот метод мало распространен в лабораторной практике. Аппарат из стекла, разработанный автором, показан на рис. 200 [84]. Основная часть его — вакуумная колба *1* объемом 250—500 *мл* с термометром на стандартном шлифе, с хорошей термоизоляцией; нагрев последней регулируют с помощью контактного термометра. В центре колбы *1* помещена сменная впрыскивающая насадка *2* определенного сечения, которую можно постоянно наблюдать через маленькое окошечко. Вакуумная колба *1* освещается небольшой лампочкой накаливания. Исходную смесь из бутыли *3* передавливают в напорный сосуд *4*, работающий по принципу склянки Мариотта, где посредством термостатирующей рубашки поддерживают определенную температуру. Мерной бюреткой *5* можно контролировать количество питания. Дальнейший нагрев происходит в теплообменнике *6*, в который подают термостатирующую жидкость или пар. Для регулирования нагрева предназначен контактный термометр *7*.

Предварительно нагретую смесь непрерывно с определенной скоростью пропускают через кран точной регулировки *8* и впрыскивают в колбу *1*, находящуюся под вакуумом. Жидкость при этом образует на стенках колбы тонкую пленку. При впрыскивании возникает разряжение и легкокипящая часть смеси тотчас испаряется. Далее, вследствие образования пленки на нагретых стенках колбы возникает большая поверхность испарения, и в течение короткого времени испаряется остальная часть легкокипящих компонентов. Пары дистиллата проходят по изолированной соединительной трубке *9* с термометром к конденсатору *10*. Здесь они конденсируются и попадают в бутыль *11*, расположенную ниже вакуумного приемника Аншюца — Тиле (*12*). Вакуум присоединяется в точке *13*; постоянный вакуум поддерживают с помощью регулятора давления (см. главу 8.3). Высококипящие компоненты, стекающие из вакуумной колбы вниз через воронку с отверстиями, распределяются по короткой колонке *14*, снабженной обогревающей рубашкой. Если высококипящие компоненты содержат часть низкокипящих, то их разделяют в обогреваемой колонке, намеренно работающей не адиабатически, а с подводом тепла. Температуру в нагревательной рубашке регулируют при помощи контактного термометра *15*. Кубовый отход непрерывно отводят через мерник *17* в бутыль *16*.

Непрерывная расширительная ректификация особенно оправдывает себя при отделении низкокипящих предгонов при 1—20 *мм* рт. ст.; при этом достигают производительности от 800 до 1500 *г/час*. Например, получение жирных кислот $C_4$ — $C_{10}$ из сырой

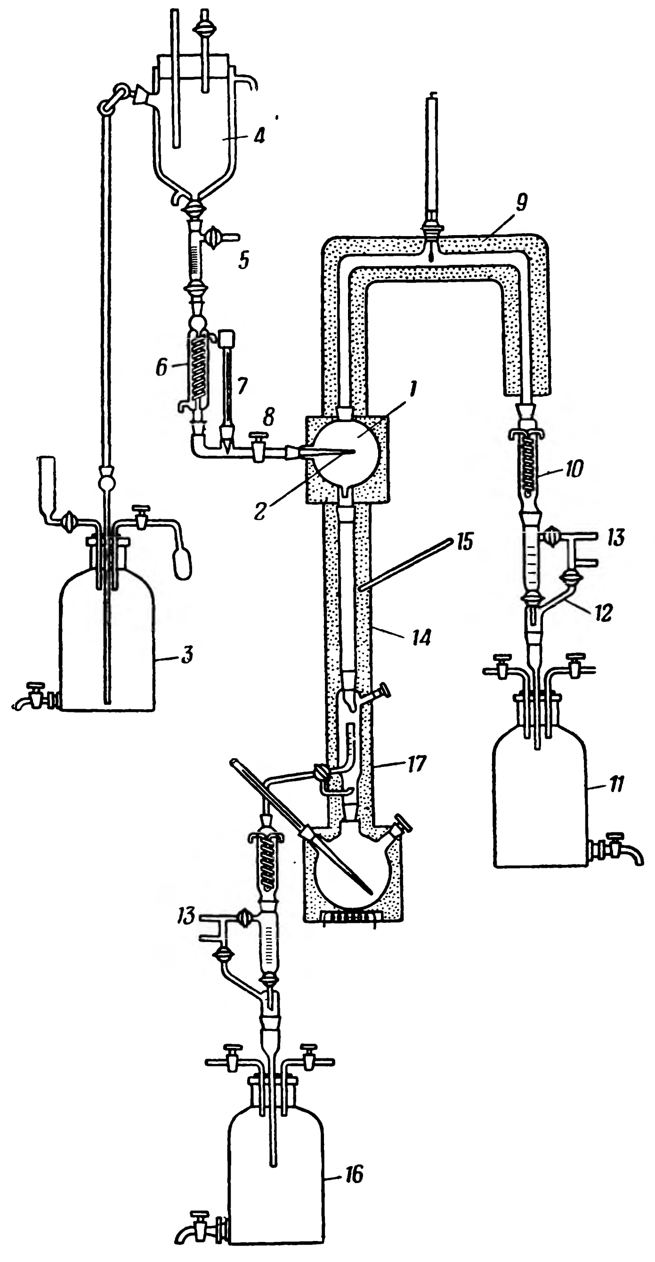



Рис. 200. Аппарат Креля для расширительной ректификации.

смеси жирных кислот производят при 15 *мм* рт. ст. с производительностью 1200 *г/час*.

На рис. 201 приведены результаты анализа дистиллата и кубовой жидкости, полученные посредством пробной разгонки. Разделение проходит точно по $C_{10}$. Предварительное фракционирование

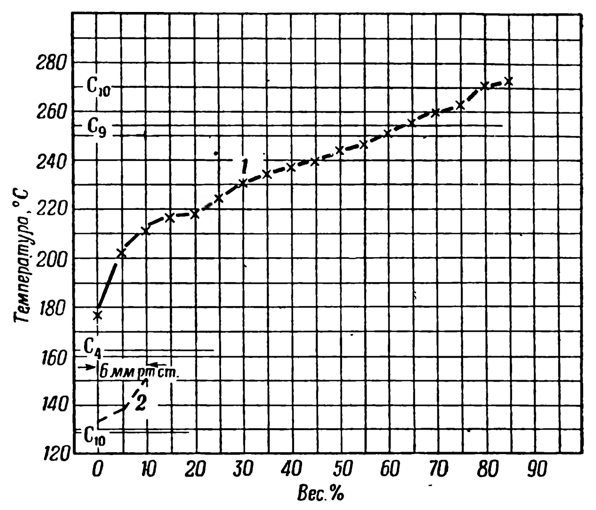



Рис. 201. Расширительная ректификация сырой смеси кислот жирного ряда при 15 *мм* рт. ст. Пробная разгонка дистиллата и кубового продукта.
*1* — дистиллат; *2* — кубовый продукт.

больших количеств дистиллата фенольного масла также проводили методом расширительной ректификации. Разделение должно было происходить между 210 и 230° (при атмосферном давлении). Результаты сравнения показаны на рис. 202. Кривые для трех случаев разделения, проведенного при различных условиях, накладываются с точностью около 15°, что было установлено пробной разгонкой кубовой жидкости и дистиллата при атмосферном давлении. Особенно высокой производительности (до 3 *л/час*) можно достигнуть при большой разности температур кипения компонентов, как это имеет место, например, для смеси глицерина с растворителем, кипящим при 150° [85].

Обезвоживание смеси фенолов, содержащей 9% воды, проводили расширительной дистилляцией на аналогичной установке с колбой, но без колонки. При остаточном давлении 23 *мм* рт. ст. и температуре подогрева исходной смеси 80° достигали оптимальной скорости дистилляции 4 *л/час*. Такая высокая производительность вряд ли достижима на обычных лабораторных дистилляцион-

ных приборах периодического действия. Затруднения вызывает только вспенивание подобных смесей.

Описанный метод является наилучшим для препаративного разделения многокомпонентных смесей на отдельные фракции. Можно быстро и в мягких температурных условиях разделять на отдельные фракции смеси в количестве до 100 *л* для последующей их аналитической ректификации на колонке периодического действия.

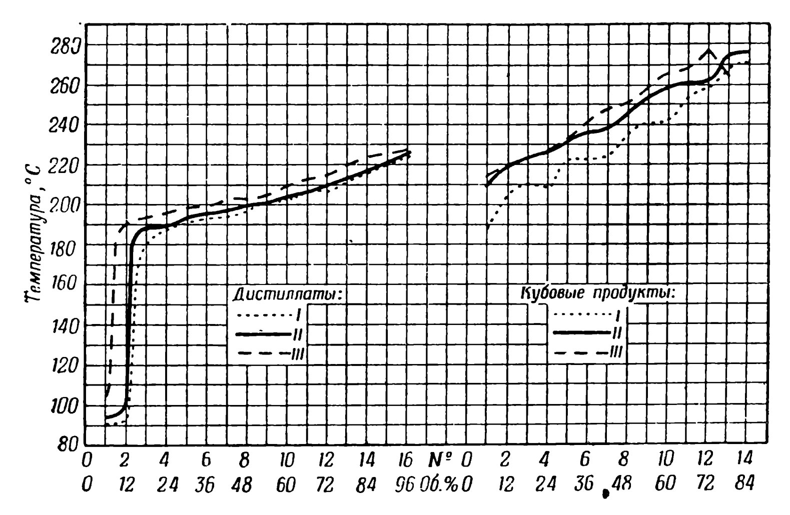



Рис. 202. Расширительная ректификация дистиллата фенольного масла. Пробная разгонка дистиллата и кубового продукта.

Из рассмотренных примеров должны быть ясны преимущества предложенного сочетания особенностей непрерывного метода работы с достоинствами, которыми обладают расширительная перегонка и пленочная перегонка при последующем дополнительном фракционировании получаемых продуктов. Прежде всего это относится к скорости проведения процесса и мягким температурным условиям переработки смеси. Также важно, что в условиях этого метода полностью исключена задержка кипения.

## 5.43 Пленочная перегонка

Пленочная перегонка осуществляется из пленки жидкости в очень мягких условиях температурного воздействия. Опыты автора показали, что как при атмосферном давлении, так и при остаточных давлениях 5—$10^{-1}$ *мм* рт. ст. можно использовать важ-

нейшее преимущество пленочной перегонки [84], которое состоит в том, что нет необходимости нагревать большие слои жидкости, как это имеет место при перегонке из куба. Предположим, что имеется смесь насыщенных жирных спиртов $C_{10}$— $C_{18}$ нормального строения, которую разделяют при 1 *мм* рт. ст. Если смесь помещена в колбу объемом 1 *л*, высота слоя жидкости при этом равна 54 *мм*. В результате получают увеличение давления, показанное на рис. 203. На поверхности жидкости давление составляет 1 *мм* рт. ст. Вследствие гидростатического давления жидкости (54 : 13,5=4,0 *мм* рт. ст.) давление на дне колбы возрастает до 5 *мм* рт. ст. В начале перегонки $C_{10}$ отгоняется при давлении

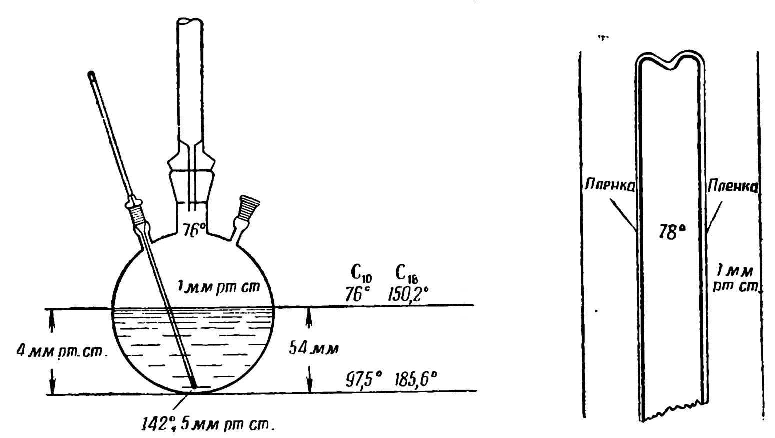



Рис. 203. Соотношение давлений при перегонке в кубе и из пленки.

1 *мм* рт. ст. и температуре 76°, в то время как у дна колбы температура достигает 142°. Наоборот, при пленочной перегонке имеется только очень тонкая пленка, практически не вызывающая повышения давления. Поэтому для получения первого компонента в этом случае достаточна температура нагрева поверхности, равная 78°. Этот пример демонстрирует мягкие температурные условия этого метода, исключительно ценного для обработки термически нестойких веществ, при которой целесообразно осуществлять предварительное разделение смеси в узкой температурной области.

Если высококипящая смесь содержит незначительные количества низкокипящих компонентов, то, несмотря на усиленный нагрев, часто бывает невозможно целиком выделить предгон перегонкой из колбы. Если применить вакуум, чтобы избежать разложения высококипящей части, то возникает опасность того, что предгон не будет конденсироваться. Применяя пленочную перегонку, можно преодолеть все эти затруднения.

Аппарат для пленочной дистилляции, предложенный автором, показан на рис. 204. Он представляет собой видоизменение аппарата для молекулярной дистилляции [86], работающего по принципу падающей пленки. Аппарат состоит из двух концентрических

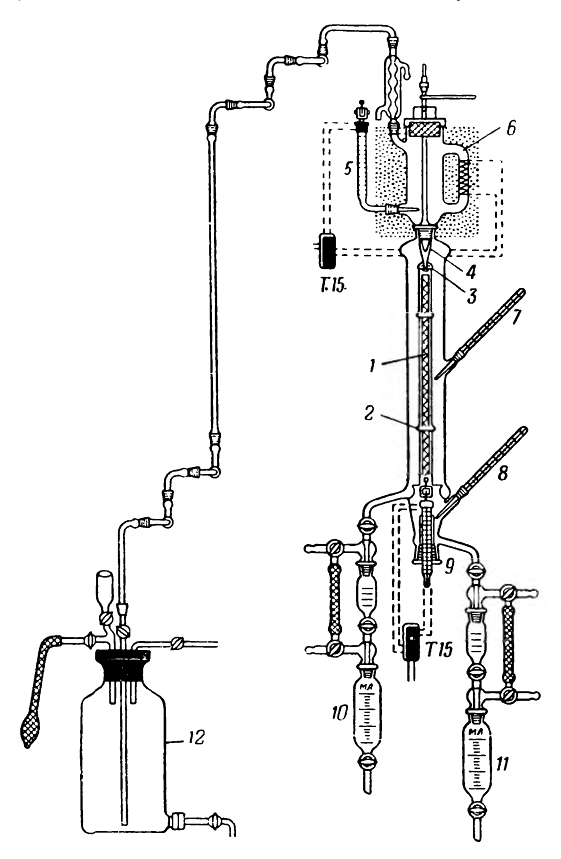



Рис. 204. Аппарат Креля для пленочной дистилляции.

трубок. Внутренняя трубка с нагревательным элементом выполнена сменной, со стандартным шлифом, и служит поверхностью испарения; внешняя трубка образует поверхность конденсации.

Уцингер [87] указывает на большие трудности, связанные с получением равномерной пленки. Автор уменьшал образование струй на испаряющем цилиндре следующим образом. Исходную смесь подавали в углубление, из которого она равномерно стекала через края. Кроме того, трубку для ввода питания можно погрузить в указанное углубление и этим уменьшить каплеобразование.

Поверхность нагреваемого цилиндра делают шероховатой при помощи пескоструйного аппарата, что способствует равномерному распределению жидкости. Подвижные металлические кольца *2*, насаженные на обогреваемый цилиндр, создают вращательное движение пленки; расположенная над углублением для подачи питания защитная стеклянная воронка *3* препятствует попаданию брызг жидкости на поверхность конденсации.

Другое важное требование — точная регулировка подачи питания — может быть выполнено посредством применения вновь созданного дозатора *4*. Эта деталь состоит из цилиндрического стеклянного сосуда с двойным конусом, снабженного металлическим приспособлением для точной установки расхода, позволяющим воспроизводимо поддерживать постоянную скорость истечения.

В напорном сосуде, работающем по принципу склянки Мариотта, в котором имеется циркуляционный контур с обогревом *6*, при помощи контактного термометра *5* поддерживают постоянную температуру. Термометр *7*, который шариком ртути касается поверхности испарения, служит для наблюдения за температурой пленки, термометр *8*—для контроля за температурой отводимого кубового отхода и термометр *9* — для определения температуры внутри обогревающего цилиндра. Вместо стеклянных термометров можно, конечно, применять термопары, позволяющие регистрировать показания (см. главу 8.2).

Дистиллат, стекающий по поверхности конденсации, попадает в градуированный приемник *10*, в то время как неиспарившийся кубовый продукт собирают в приемник *11*. Приемники могут быть опорожнены во время работы. Повторное заполнение напорного сосуда можно осуществить посредством устройства *12*; создаваемое грушей давление в бутыли поднимает жидкость вверх.

Практика отчетливо показывает большое влияние скорости подачи исходной смеси на результаты разделения при постоянном вакууме и температуре процесса. Повышая скорость подачи, можно увеличить количество кубового продукта, а при низких скоростях подачи достигают более четкого разделения и увеличения количества дистиллата. Изменяя температуру процесса при постоянном вакууме, определяют оптимальные условия.

Если известен состав исходной смеси, то устанавливают такую скорость подачи, чтобы количества дистиллата и кубового продукта соответствовали необходимому разделению. При этом всегда целесообразно при первой пленочной дистилляции принять увеличенным количество отделяемого дистиллата. Такое «превышение» позволяет получать кубовый продукт с минимальным содержанием в нем компонентов, входящих в дистиллат. Так как в дистиллате содержатся высококипящие продукты, то в процессе повторной пленочной дистилляции они переходят в кубовый отход, и после второй дистилляции получают очень чистый

дистиллат. Применяя градуированные приемники, можно постоянно контролировать принятое соотношение.

Описанным методом можно выделять фракции, не переходящие в дистиллат при дистилляции из куба. Хорошие перспективы имеет разделение высококипящих смесей на дистиллируемые и недистиллируемые фракции методом пленочной перегонки. При последующей перегонке отогнанной части в значительной степени уменьшаются полимеризация и конденсация. Четкость разделения, достигаемая на описанной установке, так же мала,

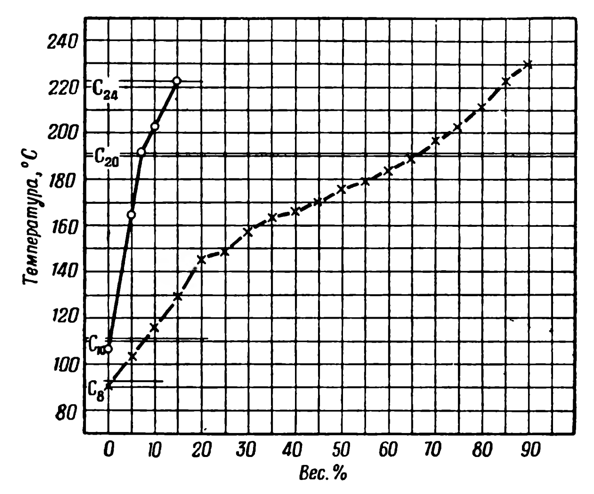



Рис. 205. Результаты непрерывной пленочной дистилляции фракции жирных кислот $C_8$—$C_{25}$.

как и при молекулярной дистилляции, так как при этом не происходит интенсивного массообмена между жидкой и паровой фазами[1]). Все же можно достигать высоких обогащений (до 95%), применяя повторное разделение дистиллата и кубового продукта; результаты, полученные при этом, близки к результатам периодической ректификации. При ректификации высокомолекулярных веществ приходится применять короткие колонки, чтобы предотвратить термическое разложение. Вследствие небольшой эффективности подобных колонок также имеет место «размазывание», как это показано на примере дистилляции фракции жирных кислот $>C_8$ (рис. 205). Непрерывной пленочной перегонкой можно выделять фракции жирных кислот до кислотного числа 90, так что в дистиллат попадают кислоты $<C_{30}$. Пленочная дистилляция

[1]) На описанном приборе осуществляется лишь одна ступень разделения.— *Прим. ред.*

целесообразна при разделении силиконовых масел, дающих особенно хорошее смачивание греющей поверхности, и при перегонке воска. Обобщая, можно указать на следующие области применения пленочной перегонки:

1) непрерывная перегонка термически нестойких веществ в мягких температурных условиях;

2) непрерывная перегонка высококипящих веществ, которые нельзя разделить обычной перегонкой из куба;

3) непрерывное разделение смесей с небольшим предгоном и высоким содержанием высококипящей части;

4) непрерывная дегазация жидкостей;

5) непрерывное выпаривание;

6) непрерывное насыщение жидкости газом.

## 5.44 Молекулярная дистилляция

Принцип молекулярной дистилляции состоит в том, что высококипящие, часто термически нестойкие вещества перегоняют при остаточном давлении $<10^{-3}$ *мм* рт. ст.; при этом проходимый молекулами путь между поверхностью испарения и охлаждающей поверхностью меньше средней длины свободного пробега молекулы. Этим стремятся достигнуть того, чтобы большинство испаряемых молекул попадало на поверхность конденсации без столкновения с молекулами другого газа. Средняя длина свободного пробега молекул представляет собой теоретически рассчитанное расстояние, которое молекула может пройти, не столкнувшись с другими молекулами. Для триглицеридных жиров нормального строения с молекулярным весом 800 средняя длина свободного пробега при указанном ниже давлении дистилляции будет иметь следующие значения [86]:

| | |
|---|---|
| $8\cdot10^{-3}$ *мм* рт. ст. | 7 *мм* |
| $3\cdot10^{-3}$ » » » | 25 » |
| $1\cdot10^{-3}$ » » » | 50 » |

При молекулярной дистилляции не происходит кипения жидкости. Этот процесс можно определить как «молекулярное испарение». Установлению равновесия между испарившимися молекулами и жидкостью всегда мешает их конденсация. По законам физики должно установиться новое равновесие, а это означает, что новые молекулы должны испариться с поверхности жидкости. Итак. здесь мы имеем яркий пример прямоточной дистилляции, которую также можно назвать однократным испарением [88].

Скорость испарения зависит от давления паров вещества $P$ при температуре поверхности испарения $T$ и, конечно, от молекулярного веса перегоняемого продукта ($M$). Математическая

формулировка этого положения дана Лэнгмюром [89]:

$$D = 0{,}0583\, P \sqrt{\frac{M}{T}}\, г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}, \qquad (185)$$

где $D$ — максимальное количество испарившегося продукта ($г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$), $P$ — давление паров вещества при температуре $T$ (*мм* рт. ст.), $M$ — молекулярный вес, $T$ — температура дистилляции (° К). Эта формула выведена с допущением, что испарению не препятствуют молекулы другого газа. Однако избежать столкновений испарившихся молекул на пути к поверхности конденсации с оставшимися молекулами другого газа нельзя. Поэтому значение $D$ в большинстве случаев не достигается. Чтобы это учесть, вводят коэффициент испарения $a$, который учитывает остаточное давление присутствующего инертного газа и в современных установках достигает величины 0,9. Итак, значение $a$ будет тем ближе к 1,0, чем ниже остаточное давление в дистилляционном пространстве.

Теоретически достижимые скорости дистилляции очень низки. Это наглядно видно из значений, приведенных в табл. 49 [70].

*Таблица 49*

**Теоретически достижимые скорости дистилляции при остаточном давлении $10^{-3}$ *мм* рт. ст. для веществ с молекулярным весом от 284 до 891**

| Вещество | Молекулярный вес | D по формуле (185) | | P при 120°, *мм* рт. ст. | $\sqrt{\frac{M}{T}}$ при $10^{-3}$ *мм* рт. ст. | $\frac{P}{\sqrt{M}}$ при 120° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$ | $моль \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$ | | | |
| Стеариновая кислота | 284 | $0{,}52 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}0021 \cdot 10^{-1}$ | 35,0 | 0,90 | 2,07 |
| Холестерин | 387 | $0{,}56 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}0014 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | 0,97 | 0,025 |
| Тристеарин | 891 | $0{,}76 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}0009 \cdot 10^{-4}$ | $10^{-4}$ | 1,32 | — |

Если принять коэффициент испарения равным 0,8 и умножить цифры в третьем столбце табл. 49 на $36 \cdot 10^4$, что будет соответствовать количеству дистиллата за 1 час при поверхности испарения 100 $см^2$, то получим количество от 15,0 до 22,0 *г/час*. Для достижения более высокой производительности установок молекулярной дистилляции следует работать по методу Уцингера [87] или же по осуществленному в полузаводском и заводском масштабах методу Иеккеля [90] при остаточных давлениях выше $10^{-3}$ *мм* рт. ст.

Области применения молекулярной дистилляции очень разнообразны. Прежде всего этим способом перегоняют термически нестойкие вещества с молекулярным весом 250—1200. Из большого числа примеров укажем следующие:

а) получение масла для вакуумных насосов, а также высоковязких смазочных масел с незначительным температурным изменением вязкости;

б) исследование триглицеридных масел и жиров, а также высокомолекулярных кислот и спиртов жирного ряда, восков и смол;

в) приготовление витаминов и концентратов гормонов;

г) очистка пластификаторов и других веществ с низкой упругостью паров;

д) переработка высокомолекулярных продуктов с целью удаления запаха.

В последнее время молекулярную дистилляцию применяют прежде всего для изучения высокомолекулярных веществ, содержащихся в нефтяных и других остатках, получаемых при обычной ректификации. Применяя метод многократной дистилляции, стремятся получить вещества с максимально возможной степенью чистоты.

Важен также тот факт, что молекулярной дистилляцией можно разделять вещества с одинаковыми упругостями паров, но с разными молекулярными весами.

Если исходить из первоначальной формулы Лэнгмюра:

$$D=\frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}, \qquad (186)$$

где $D$ — максимальное количество испарившегося вещества (*моль*·*см*$^{-2}$·*сек*$^{-1}$), $P$ — давление пара (*дин*·*см*$^2$), $M$ — молекулярный вес, $R$ — универсальная газовая постоянная, равная $8{,}3 \times 10^7$ *эрг*/°K·*моль*, $T$ — абсолютная температура (°K), то получим, что при постоянной температуре количество образующихся паров зависит от величины $P/\sqrt{M}$. Аналогично относительной летучести можно представить относительную испаряемость двух перегоняемых веществ:

$$\frac{D_1}{D_2}=\frac{\frac{P_1}{\sqrt{M_1}}}{\frac{P_2}{\sqrt{M_2}}}, \qquad (187)$$

где $P_1$ и $P_2$— парциальные давления паров компонентов [70]. Отсюда следует, что два вещества с разными молекулярными весами могут быть разделены молекулярной дистилляцией, даже если равны их парциальные упругости паров.

На основании теории молекулярной дистилляции аппараты для проведения этого процесса должны отвечать следующим требованиям:

1) иметь достаточно большой диаметр вакуумной линии для того, чтобы избежать потерь давления;

2) обеспечивать создание тонкой пленки испаряемой жидкости, короткое время пребывания ее в зоне нагрева (см. главу 5.43) и ее равномерное распределение;

3) поверхность конденсации должна быть удалена от поверхности испарения на величину порядка средней длины свободного

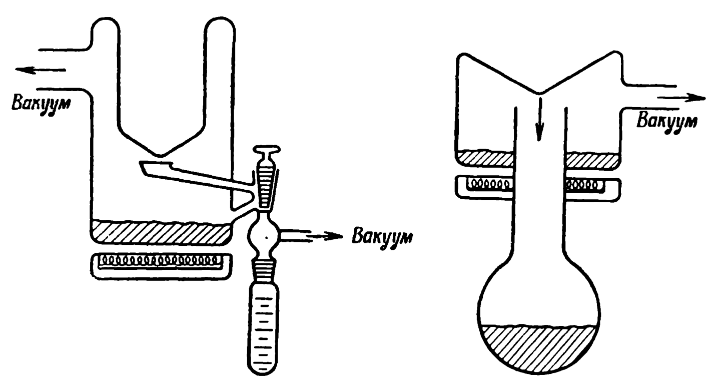



Рис. 206. Аппарат для молекулярной дистилляции с тонким слоем жидкости в колбе с плоским дном.

пробега молекулы (1—2 *см*); температура конденсатора должна быть примерно на 50—100° ниже температуры испарителя;

4) необходимо проводить предварительное обезгаживание дистиллируемого вещества для удаления растворенных газов.

Созданные к настоящему времени аппараты можно подразделить по принципу их действия на следующие группы:

1) аппараты с тонким слоем жидкости в плоскодонной колбе;

2) аппараты, у которых поверхность испарения образуют горизонтальные и наклонные лотки;

3) приборы, работающие по принципу отвесно стекающей («падающей») пленки;

4) приборы центрифужного типа.

В аппаратах всех этих групп можно осуществить повторную дистилляцию, чтобы полностью отделить нижекипящий компонент, так как при молекулярной дистилляции за один проход практически достигают только одной теоретической тарелки. По сравнению с обычной дистилляцией при молекулярной дистилляции сильнее сказывается вредный эффект уноса. Но при молекулярной дистилляции испарение происходит только с поверх-

ности, и молекулы выборочно покидают поверхность пленки без механических помех [91].

Аппараты старых конструкций работают по принципу плоскодонной колбы с тонким слоем жидкости. На рис. 206 представлены схематически две конструктивные формы. В настоящее

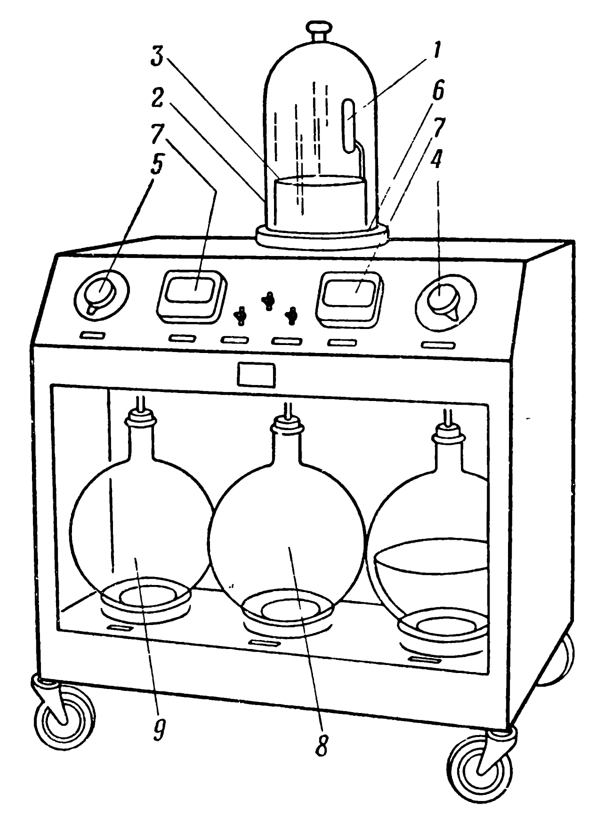



Рис. 207. Аппарат Бронвиля для молекулярной дистилляции.

1 — камера обезгаживания; 2 — камера испарения; 3 — испаряющее кольцо; 4 — регулировка подачи питания; 5 — регулирование обогрева; 6 — контроль слива дистиллата; 7 — регулировка вакуума; 8 — приемник дистиллата; 9 — приемник остатка.

время снова возвращаются к этому простому методу, конечно, дополняя его соответствующими регулирующими и измерительными устройствами (рис. 207). Таким образом можно хорошо разделять вещества с молекулярными весами до 300. Дистилляцию из куба с плоским дном и тонким слоем жидкости обычно применяют вначале, чтобы получить предварительные данные

о температурных пределах перегонки и способности веществ к разложению. Наиболее известным примером аппаратов с испарением в лотке является аппарат Уцингера [87, 91]. Уцингер ввел понятие дистилляции «на коротком пути» (Kurzwegdestillation) для прямой перегонки при давлении $>10^{-3}$ *мм* рт. ст.[1]). Аппарат, созданный еще в 1943 г., был в дальнейшем усовершенствован в направлении непрерывного фракционирования. На рис. 208 представлена новейшая модель аппарата, которая характеризуется следующими показателями работы.

Предварительно обезгаженная смесь поступает из колбы, где произошло удаление газа, в дистиллятор и стекает тонким слоем по лотку, обогреваемому циркулирующим высококипящим минеральным маслом; угол наклона лотка можно изменять. Возникает перепад температур — температура растет в направлении движения дистиллируемой жидкости. Пары, окружающие лоток, конденсируются на холодильнике, установленном под тем же углом. Имеются три зоны конденсации и четыре стока жидкости — для трех отогнанных фракций и для недистиллированного остатка.

Незначительный перепад давлений между колбой, где проводят обезгаживание, и дистилляционным объемом (оба вначале присоединены к одному и тому же насосу) облегчает ввод питания в лоток для дистилляции и позволяет измерять скорость подачи сырья. Независимо от этого можно установить желаемую скорость протекания перегоняемой смеси по обогреваемому лотку соответствующим изменением наклона дистиллятора при помощи сферического шлифа, а также изменять скорость протекания во время дистилляции. Регулирование указанных параметров необходимо для установления оптимального соотношения между количествами фракций.

Обогревающее масло нагревают в процессе циркуляции: у входа в циркуляционную трубку установлена газовая горелка Бунзена или электронагрев. Температурный градиент в обогреваемом лотке зависит от скорости подачи питания, скорости протекания жидкости по лотку, от состава дистиллируемого сырья, а также от работы вакуум-насоса. Температурный градиент между началом и концом обогреваемого лотка в описанном дистилляционном аппарате составляет на практике от 10 до 20°. Температуру дистилляции определяют косвенно; для этого при возможно более постоянном вакууме осуществляют обычное измерение температуры кипения небольшой пробы дистиллата. Как правило, термометр, погруженный в циркулирующее нагревательное масло, показывает температуру на 60—80° выше измеренной температуры кипения. Это означает, что пленочное испарение

---

[1]) В советской литературе этот термин не применяют.— *Прим. ред.*

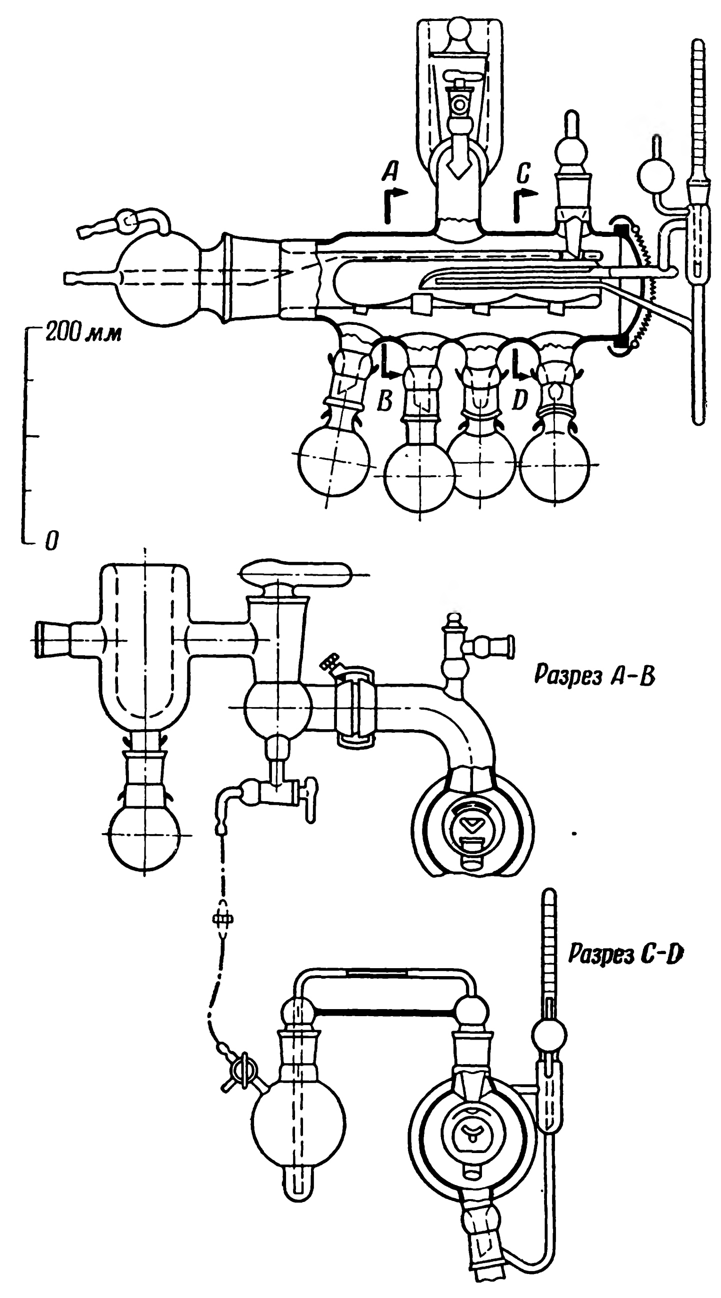



Рис. 208. Аппарат Уцингера для дистилляции «на коротком пути» (принцип лотка) для получения трех фракций (Иенский стекольный завод «Шотт & К°», Майнц).

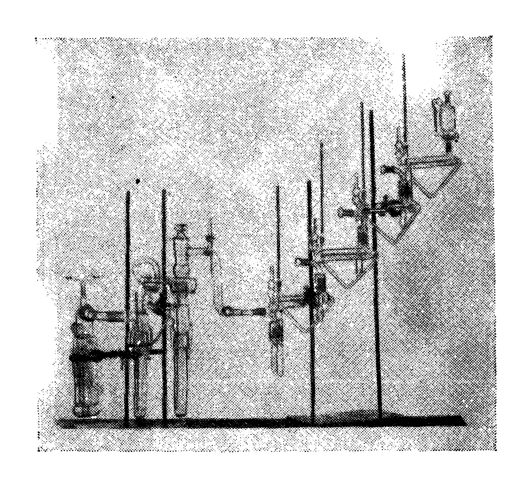


Рис. 209. Каскадный аппарат для высоковакуумной микродистилляции (Народное стекольное предприятие «Шотт & К°», Иена).

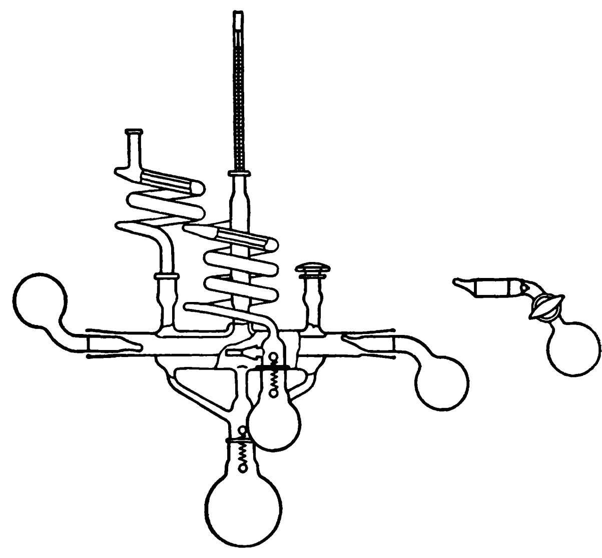


Рис. 210. Дегазатор Уцингера.

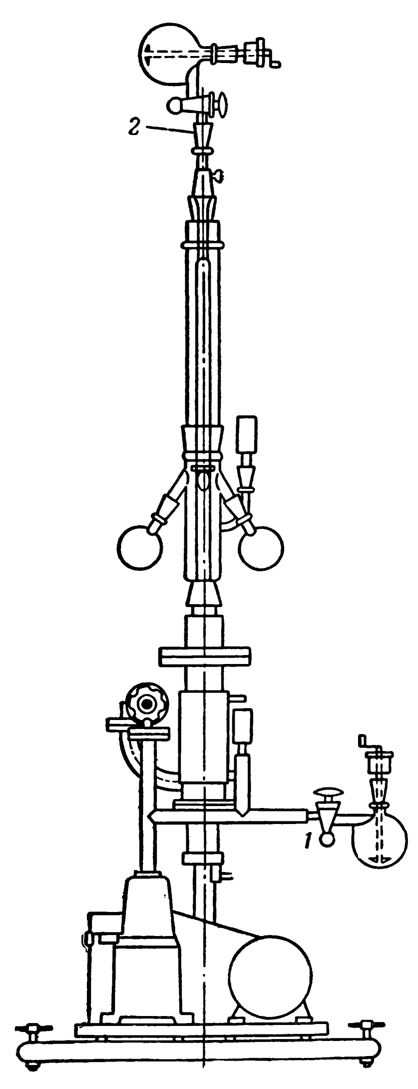



Рис. 211. Аппарат Лейбольда для молекулярной дистилляции производительностью 10—50 *г/час* (принцип «падающей пленки»).

приводит к сильному охлаждению поверхности лотка. Средняя пропускная способность прибора составляет около 100 *мл/час*, что соответствует количеству дистиллата от 50 до 70 *мл/час*.

На Народном стекольном предприятии «Шотт» (Иена) был усовершенствован аппарат Упингера и созданы макро- и микрокаскадные аппараты (рис. 209). На аппарате, состоящем из отдельных стандартных деталей, можно получать любое желаемое количество фракций. В каждом элементе каскада можно независимо устанавливать посредством циркуляционного нагрева любую температуру. Предварительную дегазацию производят отдельно на устройстве, показанном на рис. 210. При этом появляется возможность учитывать то обстоятельство, что два процесса — дегазация и собственно дистилляция — протекают с существенно разными скоростями.

Принцип «падающей пленки» нашел наиболее широкое применение (см. главу 5.43). Короткое время пребывания стекающей пленки на поверхности испарения, которое составляет для лабораторных аппаратов 3—4 сек., а для промышленных установок до 0,001 сек. [92], обеспечивает исключительно мягкие температурные условия обработки веществ. В лабораторных аппаратах расчетная толщина слоя жидкости изменяется от 0,1 до 0,2 *мм*, что соответствует слою из 50 000 молекул, в то время как на промышленных установках толщина слоя составляет 0,001—0,005 *мм*, что соответствует слою из 400 молекул. Теоретически идеальным решением являлся бы мономолекулярный слой.

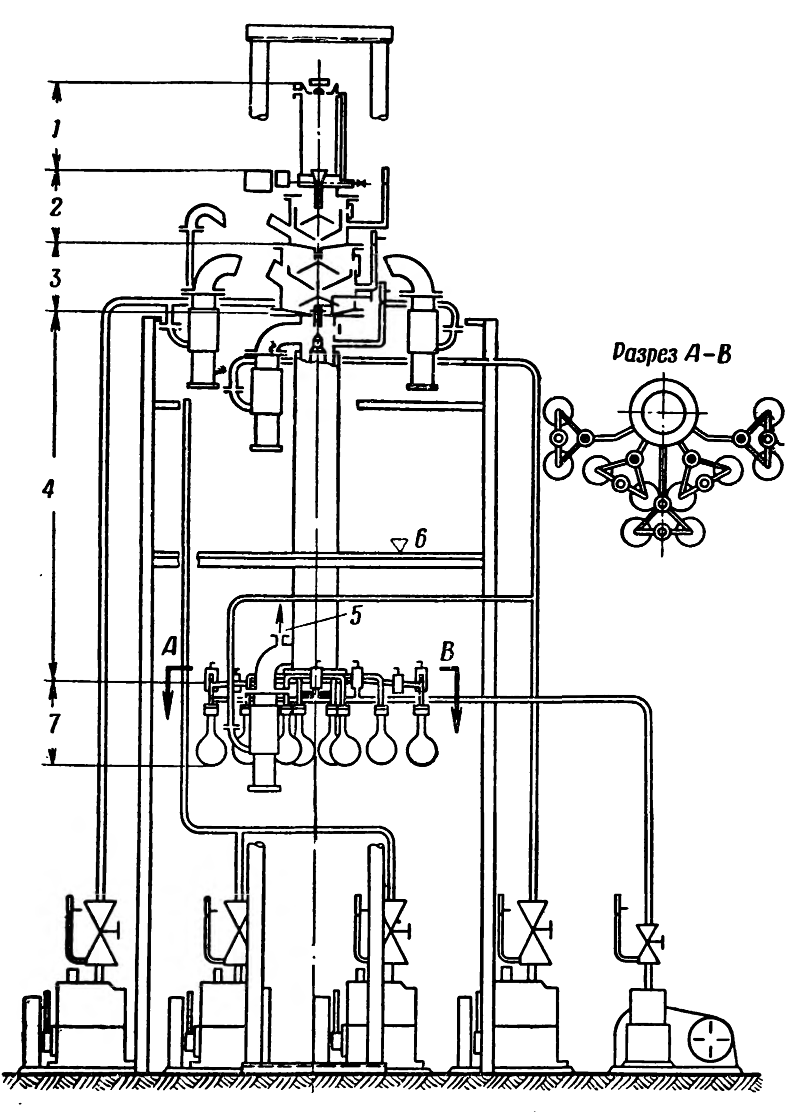



Рис. 212. Четырехступенчатый аппарат Лейбольда для молекулярной дистилляции производительностью 1—3 *кг/час*.

— напорный сосуд; *2,3* — дегазация *4* — ступени дистилляции; *5* — вакуумнасос Филлипса; *6* — площадка; *7* — приемники.

Устройство аппарата Лейбольда (Кельн) (рис. 211) практически соответствует пленочному дистилляционному аппарату, показанному на рис. 204. Аппарат небольшого размера предназначен для пробных опытов, чтобы при производительности 10—50 *г/час* можно было установить, пригоден ли вообще исходный материал для молекулярной дистилляции. Стеклянный аппарат целесообразно непосредственно присоединять к диффузионному насосу. Предварительную дегазацию сырья осуществляют в колбе с мешалкой, которую для этого присоединяют к штуцеру *1*. После дегазации колбу вставляют в шлиф *2* и жидкость в виде пленки стекает по нагревательному элементу. Дистиллат и кубовый продукт собирают раздельно. Вакуум измеряют посредством электрического вакуумметра.

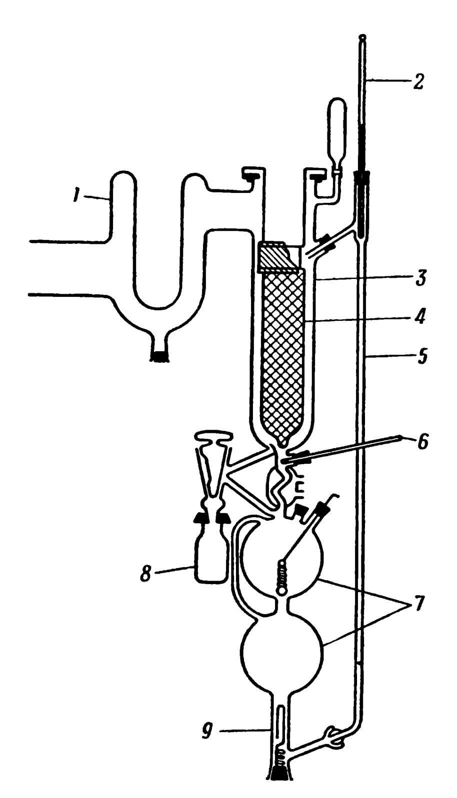



Рис. 213. Аппарат Хикмена для молекулярной дистилляции с циркуляционным устройством.

Для больших производительностей, порядка нескольких литров в час, Лейбольд предложил четырехступенчатый аппарат с двумя ступенями дегазации. Испарительная труба имеет температурный перепад 150°; температуру можно измерять в четырех местах. Ступени испарения разграничены. Таким образом можно осуществить фракционирование при различных температурах (рис. 212).

Соответствующая микроаппаратура уже была описана в главе 5.11. Ряд аппаратов с «падающей пленкой» оборудован устройством для циркуляции дистиллируемой жидкости, как это показано на рис. 213. Циркуляцию осуществляют электромагнитным насосом. В большинстве случаев в точке ввода жидкости применяют кольцо из проволочной сетки для того, чтобы достичь равномерного распределения питания [93].

Важнейшей проблемой при разработке аппаратуры, работающей по принципу «падающей пленки», является предотвращение

образования струй на испаряющей поверхности. Для этого принимают следующие меры:

1) испаряющую поверхность делают шероховатой путем обработки ее при помощи пескоструйного аппарата, травлением или наплавкой стеклянного порошка;

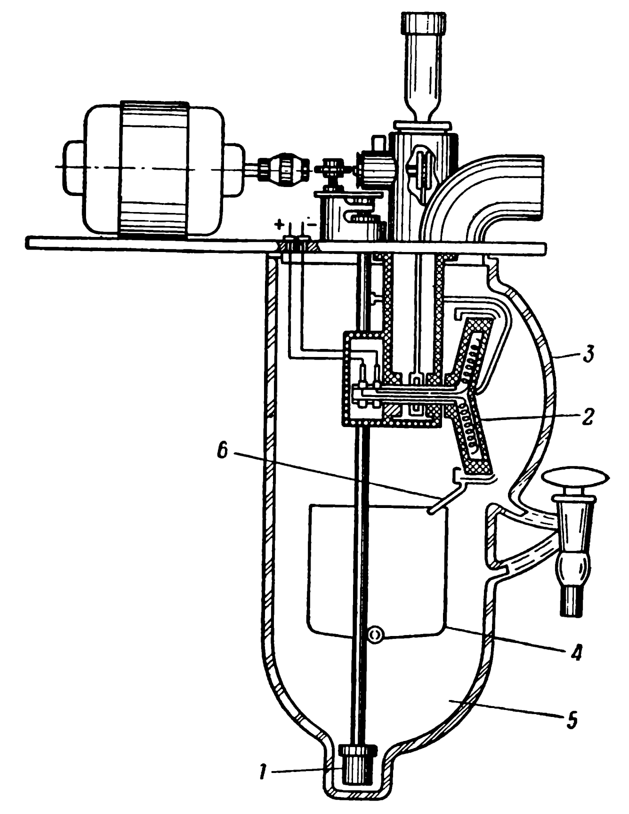



**Рис. 214.** Центрифужный аппарат Хикмена для молекулярной дистилляции.

2) устанавливают в месте ввода питания кольцо из проволочной сетки или плотно прилегающий цилиндр из проволочной сетки или стеклянной ткани;

3) поверхность испарения выполняют волнистой или в виде спирали;

4) питание жидкостью осуществляют при помощи ротора или же применяют вращение всей поверхности испарения.

Центрифужный принцип получения возможно более тонких слоев был развит Хикменом [94] и использован им для крупных

промышленных установок [92]. На рис. 214 показан лабораторный аппарат с вращающимся устройством. Разделяемую смесь подают из сборника *5* посредством насоса *1* на вращающийся обогреваемый диск *2*. Под действием центробежной силы жидкость распределяется тонкой пленкой. Поверхность конденсации *3* расположена на небольшом расстоянии от центрифуги. Дистиллат можно либо отбирать, либо возвращать в сборник *5*. Остаток

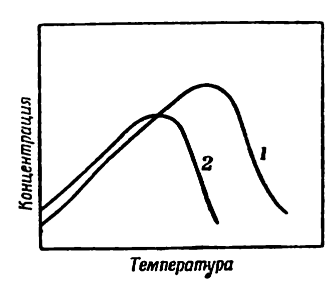



Рис. 215. Кривые выделения.

*1* — короткое время пребывания; *2* — продолжительное время пребывания.

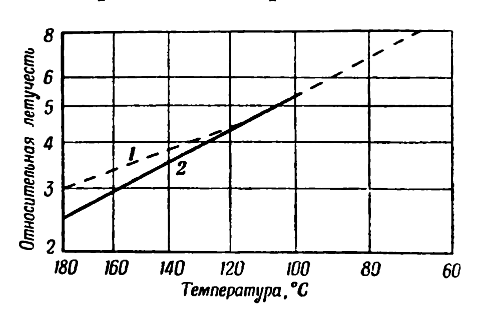



Рис. 216. Относительная летучесть смеси ЭГФ—ЭГС.

Температуры кипения при 0,5 *мм* рт. ст. ЭГФ 183—184°; ЭГС 199—202°. *1* — данные, полученные на приборе для определения равновесия с емкостным кубом; *2* — данные, полученные на приборе с падающей пленкой.

после дистилляции собирают посредством приспособления *6* и отводят в сборник *4*, откуда он может быть вновь направлен в сборник *5* для последующей переработки.

Хикмен [93] и Эмбре [95] ввели для молекулярной дистилляции понятие «дистилляционная способность», т. е. отношение числа молекул вещества А, покидающих в единицу времени поверхность испарения, к числу молекул вещества А, которые при тех же условиях остаются в пленке. Многократной циклической разгонкой можно полностью получить вещество А в виде дистиллата. Продолжительность дистилляции можно сократить за счет повышения температуры испарения. Для определения «кривой выделения» поступают следующим образом. Смесь перегоняют при постоянном вакууме и при постоянном подъеме температуры (например, повышая каждый раз температуру на 10°) и определяют концентрацию дистиллата. Типичные кривые выделения приведены на рис. 215. Концентрация вначале растет до максимума, затем падает до нулевого значения. Ход кривой, конечно, зависит от свойства веществ и прежде всего от теплоты испарения, а также от продолжительности дистилляции, которая с целью сравнения должна быть постоянной. Максимум кривой выделения соответствует температуре кипения при обычной дистилляции. При увеличении времени дистилляции кривая выделения сме-

щается таким образом, что ее максимум соответствует области более низких температур (кривая *2*, рис. 215) [96]. Чтобы достигнуть при молекулярной дистилляции оптимальной производительности, необходимо заранее обстоятельно изучить условия ее проведения посредством определения различных кривых выделения. В связи с этим Горриц и сотрудники [97] в последнее время провели теоретические исследования.

Описанный метод получил дальнейшее развитие с применением стандартных веществ, в большинстве случаев летучих красителей, которые позволяют использовать колориметрический анализ [70]. Если вещества мало, то часто работают с добавкой постороннего вещества (носителя) с целью получения хорошей пленки.

Новые исследования Хикмена и Тревойя [88] по высоковакуумному испарению и молекулярной дистилляции дали очень интересные результаты. Коэффициент испарения $\beta$ совершенно чистых жидкостей равен 1. Отклонения чаще всего обусловлены незначительными загрязнениями. Определяли также относительную летучесть смеси ди-2-этилгексилфталат—ди-2-этилгексилсебацинат (ЭГФ — ЭГС). При этом установлено, что относительная летучесть в значительной степени зависит от условий определения (рис. 216).

Опубликованы подробные обзоры лабораторных методов молекулярной дистилляции (Фавцетт [98], Витка [86], Иеккель и Этьен [99], Маш [100]). Кроме того, этим вопросам посвящена большая глава в книге Роза [70][1]).

## 5.45 Ректификация под давлением

Под давлением выше атмосферного можно перегонять смеси, которые при комнатной температуре и выше находятся в газообразном состоянии, применяя для охлаждения воду. При этом отпадают затраты на конденсацию с применением соответствующего охлаждающего агента, но необходима дополнительная аппаратура для достижения избыточного давления. Ректификация под давлением может стать целесообразной и в тех случаях, когда относительная летучесть увеличивается с повышением температуры. Так, например, для смеси 2,4-диметилпентан — 2,2,3-триметилпентан разность температур кипения при атмосферном давлении составляет лишь 0,2°, но значение $\alpha$ возрастает от 1,006 при 80° до 1,055 при 200° (см. главу 4.62).

Описано лишь небольшое число лабораторных аппаратов для ректификации под давлением. Для давлений выше 5 *ат* стекло

---

[1]) О молекулярной дистилляции см. также Матрозов В. И., Аппаратура для молекулярной дистилляции, Машгиз, Москва (1954).- *Прим. ред.*

в качестве конструкционного материала неприменимо. Шнайдер описывает металлический аппарат, который можно применять до давления 45 *ат*; он состоит из колонки диаметром 25 *мм* и куба емкостью 3 *л* [101]. Напротив, установка Саймонса [102] полностью изготовлена из стекла и может применяться до давлений,

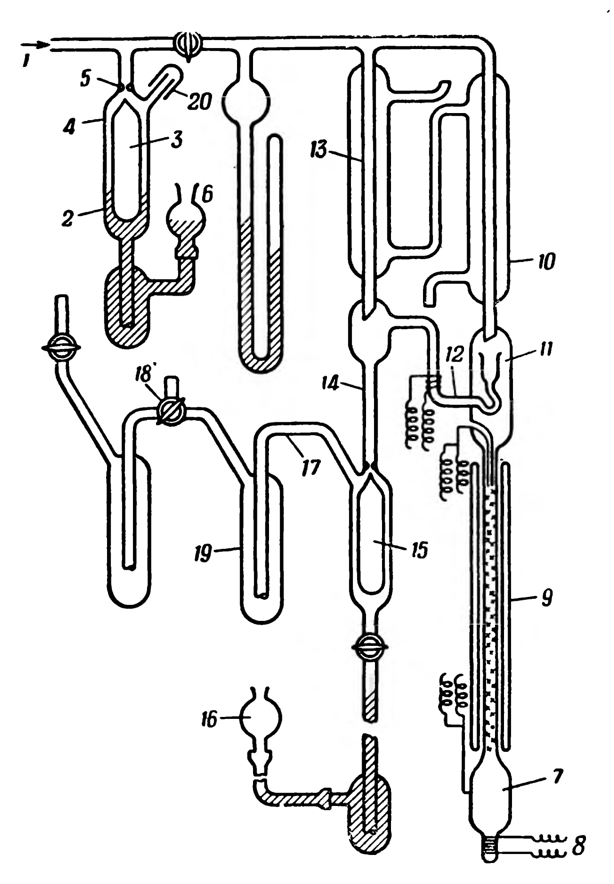



Рис. 217. Установка Саймонса для ректификации под давлением до 5 *ат*.

не превышающих 5 *ат*. Принцип работы этой установки, схематически изображенной на рис. 217, можно объяснить так. Через штуцер *1* вводят сжатый воздух; давление в установке автоматически поддерживают постоянным при помощи клапана *2*. Клапан *2* заполнен ртутью и имеет поплавок *3*, который оканчивается конусом *4* и запирает отверстие в седле клапана *5*. Уровень ртути устанавливают с помощью груши *6*; поплавок *3* поддержи-

вает в системе необходимое давление. Если давление превысит заданное, то поплавок *3* опустится вниз и излишек воздуха через *20* будет уходить; при этом вновь установится равновесие сил и клапан закроется. Благодаря непрерывной работе клапана в системе поддерживается постоянное давление. Смесь, которую предстоит разделить, помещают в куб *7* и нагревают посредством обогревающей обмотки *8*. Колонка *9* может быть заполнена в соответствии с задачей разделения любой насадкой. Конденсация паров происходит в конденсаторе *10*. Конденсат капает в воронку *11*, которая имеет небольшое отверстие, через которое орошение стекает в колонку. Дистиллат протекает через капилляр *12*

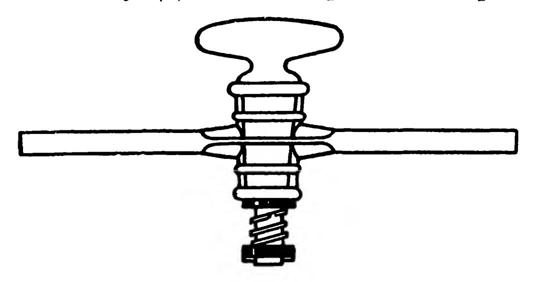


Рис. 218. Кран для работы под давлением с предохранительным приспособлением.

и испаряется; для нагревания служит электрообмотка. Дистиллат, вновь сконденсированный в конденсаторе *13*, протекает через *14* в клапан *15*, который идентичен с вышеописанным клапанным устройством. Поднятием и опусканием груши *16* клапан открывают и закрывают. Часть дистиллата собирается в слой, расположенный над ртутью в клапане *15*, другая его часть постоянно перетекает по трубке *17*. Если закрыть клапан *15* и открыть кран *18*, то давление ниже *15* уменьшится и фракция испарится. Ее можно сконденсировать в приемнике *19*, который охлаждают жидким воздухом. Таким образом можно отбирать пробы, не изменяя давления в аппарате.

Обычную стеклянную лабораторную аппаратуру можно применять для перегонки под давлением до 2 *ат*, если принять соответствующие меры предосторожности[1]). Все шлифы должны быть укреплены стальными стягивающими пружинками, а еще лучше — кольцеобразными шайбами. Обычные краны могут быть превращены в краны для работы под давлением посредством применения специального устройства [103]. На рис. 218 показан специальный кран для работы под давлением, у которого пружина удерживает пробку в муфте.

[1]) В этих случаях необходимо выполнять все требования техники безопасности, предъявляемые при работе со стеклянной аппаратурой в вакууме (предохранительные кожухи, защитные очки и пр.).— *Прим. ред.*

## ЛИТЕРАТУРА


1. Bodenheimer W., Nature, London, 173, 124 (1954).
2. Klenk E., Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem., 242, 250 (1936).
3. Babcock M. J., Analytic. Chem., 21, 632—633 (1949).
4. Shrader S. A., Ritzer J. E., Chem. Fadrik, 12, 173 (1935).
5. Weston P. E., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 5, 179 (1933).
6. Craig L. C., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 8, 219 (1936).
7. Craig L. C., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 9, 441 (1937).
8. Koch H., Hilberath F., Weinrotter F., Chem. Fabrik, 14, 387—390 (1941).
9. Zuiderweg F. J., Chem. Eng. Sci., 1, 164—193 (1952).
10. Gould, Holzmann, Niemann, Analytic. Chem., 20, 361 (1948).
11. Breger J. A., Analytic. Chem., 20, 980 (1948).
12. Paschke R. E. et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 31, 5—7 (1954).
13. Pfeil E., Angew. Chem., 54, 161—184 (1941).
14. Eigenberger E., Mikrochemie, 26, 204 (1939).
15. Clasen H., Chemie-Ing.-Techn., 28, 45—48 (1956).
16. Lesesne Sh. D., Lochte H. L., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 10, 450 (1938).
17. Baker R. H., Barkenbus Ch., Roswel C. A., Ind. Eng. Chem. analyt. Edit., 12, 468—471 (1940).
18. Claudot A., Brusset H., Bull. Soc. Chim. Françe, 18, 468—471 (1951).
19. Williamsen L. J., J. appl. Chem., 1, 33—40 (1951).
20. Murray K. E., J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 28, 235 (1951).
21. Lockwood J. A., LeTourneau R. L., Matteson R., Sipos F., Analytic. Chem., 23, 1398 (1951).
22. Stage H., Fette und Seifen, 55, 217—224 (1953).
23. Günther G., Kühnhanss G., Hüttig E., Chem. Techn., 7, 656—662 (1955).
24. Profft E., Buchmann G., Chem. Techn., 8, 30—35 (1956).
25. Fürst H., Schwetlick K., Chem. Techn., 8, 417, 418 (1956).
26. Naumann K., Leibnitz E., Chem. Techn., 8, 458—471 (1956).
27. Oldroyd D. M., Goldblatt L. A., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 18, 761—763 (1946).
28. Krell E., Chem. Techn., 4, 443—450 (1952).
29. Rieger H., Silikattechn., 4, 339—342 (1953).
30. Kullmann W. W., Pharmaz. Ind., 15, 159—162 (1953).
31. Шпольский Э. В., Атомная физика, том 1 и 2, Гос. изд. техн. теорет. литературы, Москва — Ленинград (1954).
32. Ewald H., Hintenberger H., Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim (1953).
33. Frerichs R., Ergebn. exakt. Naturwiss, 13, 257—309 (1934); Walcher W., Ergebn. exakt. Naturwiss, 18, 155—228 (1939); Бродский А. И., Химия изотопов, 2-е перераб. изд., Изд. АН СССР, Москва, 1957; Cohen K., Nucleonics 2/6, 3—9 (1948); Cohen K., Murphy G. M., Theory of Isotope Separation as Applied to the Large-scale Production of Uranium$^{235}$, Natl. Nuclear Energy Ser. Div. III. IB, Verlag, McGraw-Hill, New York (1951).
34. Clusius K., Meyer H., Helv. chim. Acta, 36/7, 2045—2055 (1953).
35. Baertschi P., Kuhn W., Kuhn H., Nature, 171, 1018 (1953).
36. Becker E. W., Angew. Chem., 68, 6—13 (1956).
37. Selak P. J., Finke J., Chem. Engr. Progr., 50, 221—229 (1954).
38. Kirshenbaum J., Physical Properties and Analysis of Heavy Water, Verlag, McGraw-Hill, New York (1951).
39. Houben-Weyl (bearbeitet von Eugen Müller), Methoden der organischen Chemie Band III; Physikalische Forschungsmethoden. Teil 1:

Physikalische Methoden, H. Hoyer, Analyt. Bestimmung und Anwendung nichtstrahlender Isotope S. 843—895, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955).
Владимирский К. В., Кац М. И., Стасевич В. М., О методах изотопного анализа тяжелой воды. Мирное использование атомной энергии и материалы Международной конференции в Женеве, август 1955, том 8, Гос. научно-технич. изд. химич. литературы, Москва, 1958, стр. 631.
40. Urey H. C., J. Chem. Soc., 562 (1947).
41. Бенедикт М., Обзор методов получения тяжелой воды; Мирное использование атомной энергии. Материалы Международной конференции в Женеве, август 1955, том 8, стр. 819., Гос. научно-технич. изд. химич. литературы, Москва (1955).
42. Kuhn W., Chemie-Ing-Techn., 25, 12—18 (1953); Kuhn W., Baertschi P., Thürkauf M., Chimia, 8, 109—122 (1954).
43. Baertschi P., Kuhn W., Final concentration of Heavy Water by Rectification, A/Conf., 8/P/927, Schweiz 8.7. 1955.
44. Dostrovsky J., Llewellyn D. R., Vromen B. H., J. Chem. Soc. IV, 3509—3524 (1952).
45. Dixon O. G., J. Soc. Chem. Ind., 68, 88—91 (1949).
46. Bradley D. C., Nature, **173**, 260—261 (1954).
47. Burstin H., Winkler J., Chemiker-Ztg., 22, 212 (1931).
48. Erichsen L., Dissertation, Breslau, 1942.
49. Kolling H., Tramm H., Chemie-Ing.-Techn., 21, 9 (1949).
50. Highet H. L., Chem. and Ind. Dez., 9, 783 (1950).
51. Stage H., Dechema-Monographien, Bd. 15, 156—170 (1950).
52. Kirschbaum E., Destillier- und Rektifiziertechnik, 2. Aufl., Springer-Verlag (1950).
53. Fabuss B., Z. Ver. ung. Chemiker, Budapest, 8, 323—324 (1953).
54. Fischer V., Ann. Physik, 6, 139—152 (1947).
55. Herrmann E., Chemiker-Ztg., **80**, 102—104, 131—134, 169—173 (1956).
56. Junge C., Chem. Techn., 6, 37—38 (1954).
57. Trenne H., Erdöl und Kohle, 2, 63—66 (1951).
58. Kuhn W., Helv. chim. Acta, 25, 252—295 (1952).
59. Podbielniak W. L., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 3, 177 (1931) und 5, 119 (1933).
60. Grosse-Oetringhaus H., Erdöl und Kohle, 2, 286—299 (1949).
61. Wustrow W., Z. analyt. Chem., **108**, 305 (1937).
62. Stokes Ch. S., Hauptschein M., Analytyc. Chem., **24**, 1526 (1952).
63. Hersteller: Fuess R., Berlin — Steglitz.
64. Koch H., Hilberath F., Brennstoff-Chem., 21, 197—203 (1940).
65. Hammerich Th., Erdöl und Kohle, 5, 361—366 (1952).
66. Simons, Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 10, 648 (1938).
67. Podbielniak W. J., Preston S. T., Petroleum Engr., 5, 205—211 (1955).
68. Hersteller: Ernst Haage, Mülheim-Ruhr.
69. Podbielniak W. J., Apparatus and Methods for Precise Fractional Distillation Analyses, Am. Chem. Soc., Atlantic City Meeting (1941).
70. Rose A., Rose E. und Mitarbeiter, Distillation, Interscience Publishers, Inc., New York (1951).
71. Presting W. et al., Bergakademie (Freiberg) 5, 231—238 (1953).
72. Stage H., Abschnitt 19 «Destillieren und Rektifizieren» in «Fortschritte der Verfahrenstechnik 1952/53», Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim (1954).

73. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Spriger-Verlag, Wien (1947).
74. Holland-Merten E. L., Handbuch der Vakuumtechnik, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle (1953).
75. Müller L., Freiberger Forschungshefte B 6, Akademie-Verlag, Berlin, Juli, S. 81—115, 1954.
76. Laporte H., Hochvakuum, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle (1951).
77. Echols, Gelus, Analytic. Chem., 19, 668 (1947).
78. Harries W., Chemie-Ing.-Techn., 21, 139—142 (1949).
79. Mönch G. C., Hochvakuumtechnik, Rudolf A. Lang Verlag, Pößneck (1950).
80. Holland-Merten E. L., Die Vakuum-Pumpen in der Verfahrenstechnik, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle (1950).
81. Jaeckel R., Kleinste Drucke und ihre Erzeugung und Messung, Technische Physik in Einzeldarstellungen, Berlin (1948).
82. Yarwood J., Hochvakuumtechnik, Rudolf A. Lang Verlag, Berlin (1955).
83. Völcker E., Naturforsch Z., 6, 512—513 (1951).
84. Heckmann C. J., Krell E., Stage H., Chem. Techn., 2, 252—255 (1950).
85. Krell E., Chem. Techn., 4, 443—450 (1952).
86. Wittka F., Angew Chem., 53, 557 (1940).
87. Utzinger G. E., Chem. Techn., 7/8, 61 (1943).
88. Hickman K. C. D., Trevoy T. J. (bearbeitet von Schurig H.), Chemie-Ing.-Techn., 25, 672—676 (1953).
89. Langmuir S., Physic Rev., 8, 176 (1916).
90. Jaeckel R., Erdöl und Kohle, 4, 1761 (1951).
91. Utzinger G. E., Chemie-Ing.-Techn., 26, 129—131 (1954).
92. Hickman K. C. D., Ind. Eng. Chem., 39, 686—694 (1947).
93. Hickman K. C. D., Ing. Eng. Chem., analyt. Edit., 29, 968 (1937).
94. Hickman K. C. D., пат. США 2117802 (1938), 2210928 (1940).
95. Embree N. D., Ind. Eng. Chem., 29, 975 (1937).
96. Carney T. P., Laboratory fractional distillation, Verlag The MacMillan Company, New York (1949).
97. Gorriz A. M. et al. An. Real Soc. espan. Fisica Quim. Ser. B. 48, 825—840, 841—850 (1952); Ser. B. 49, 19—22 (1953).
98. Fawcett E. W., Kolloid. Z., 86, 34—91 (1939).
99. Jaeckel R., Oetjen G. W., Chemie-Ing.-Techn., 21, 169—176 (1949).
100. Masch L. W., Chemie-Ing.-Techn., 22, 141—146 (1950).
101. Schneider K. W., Erdöl und Kohle, 4, 4—9 (1951).
102. Simons J. H., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 10, 30 (1938).
103. Hamilton R. H., Referat — Angew. Chem. Teil B, 20, 104 (1948).

# 6 СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Под селективными методами разделения понимают такие методы перегонки, при которых вводят какие-либо вещества в газообразном, жидком или твердом состоянии, облегчающие разделение компонентов исходной смеси. К селективным методам относятся и те случаи, когда разделение становится возможным только благодаря введенной добавке; сюда же относят процессы, в которых возникают в результате реакции новые вещества, отделяемые в процессе перегонки. Далее, к этой категории можно отнести и процессы, в которых перегонку дополняют другими методами разделения, например хроматографией.

При селективных методах разделения имеет место сосуществование различных фаз, поэтому необходимо рассмотреть правило фаз Гиббса. Для системы из нескольких фаз, находящихся в равновесии, число степеней свободы (независимых переменных) определяется из следующего уравнения:

$$F = K + 2 - P,$$

где $F$ — число степеней свободы, $K$ — число компонентов, $P$ — число фаз.

Под степенями свободы понимают произвольно выбранные параметры: температуру $t$, давление $p$ и состав $x$. Соответственно числу степеней свободы система может быть нульвариантной ($F=0$), моновариантной ($F=1$), дивариантной ($F=2$) и т. д.

Фазами называют части системы, отличающиеся одна от другой по своим физическим свойствам.

Поясним это несколькими примерами.

Две фазы: вода — лед; вода — водяной пар; раствор воды и этилового спирта — смесь паров воды и этилового спирта.

Три фазы: вода — лед — водяной пар; система вода — бензол: бензольный слой — водный слой — смесь паров воды и бензола.

В качестве типичного примера нульвариантной системы приведем тройную точку для воды. Вода присутствует во всех трех агрегатных состояниях, поэтому

$$F = 1 + 2 - 3 = 0.$$

Итак, в этом случае у системы нет степеней свободы. Если мы хотим сохранить равновесие трех фаз, то при этом нельзя изменять ни одного из независимых параметров $t$, $p$ и $x$[1]).

Моновариантная система имеет одну степень свободы; это означает, что одну из независимых переменных $t$, $p$ или $x$ можно свободно изменять

$$1 = 1 + 2 - P; \quad P = 2.$$

Таким образом, для чистых веществ в этом случае мы будем иметь две фазы. При этом температура $t$ однозначно определяет давление $p$. Типичный пример — кривые давления паров чистых веществ.

В случае трех фаз с двумя компонентами имеем моновариантную систему:

$$1 = 2 + 2 - P; \quad P = 3.$$

Вследствие полного смешения паров паровая фаза может быть только одна[2]), поэтому две другие фазы могут быть только жидкими. Это имеет место при почти полной нерастворимости или частичной взаимной растворимости компонентов таких двойных смесей, как, например, вода — бензол или вода — *н*-бутиловый спирт. Здесь температура $t$ определяет одновременно и давление $p$, и состав $x$. Для дивариантной системы можно изменить две переменные:

$$2 = K + 2 - P; \quad K = P.$$

В этом случае число фаз равно числу компонентов. Дивариантные системы чаще всего встречаются при ректификации, когда при постоянном давлении происходит обогащение нижекипящим компонентом, т. е. изменяется $x$. Двойная смесь веществ с полной взаимной растворимостью, имеющая две фазы, может быть обогащена ректификацией, чего нельзя осуществить с двойной смесью взаимно нерастворимых компонентов с тремя фазами (см. рис. 29*а*—*г*). С другой стороны, известно, что трехкомпонентная система с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, т. е. с двумя жидкими фазами и одной паровой фазой, может быть разделена ректификацией [1а]. Типичный пример — получение абсолютного (безводного. — *Ред.*) спирта азеотропной ректификацией с бензолом.

## 6.1 РАЗГОНКА С НОСИТЕЛЕМ

Наиболее известный пример использования этого метода — перегонка высококипящих веществ с водяным паром. Инертный газ или пар вводится для отделения летучей части от нелетучего

---

[1]) В случаях, подобных данному, когда имеют дело с чистым веществом, говорить об изменении концентрации $x$ не имеет смысла.— *Прим. ред.*

[2]) См. примечание на стр. 50.— *Прим. ред.*

остатка; при этом одновременно достигаются снижение температуры кипения и смягчение термического воздействия, что приближает этот метод к вакуумной перегонке. Летучее вещество имеет упругость паров $p_1$, величина которой меньше, чем общее давление системы $P_g$. Разность $P_g—p_1$ соответствует парциальному давлению водяного пара $p_2$. Перегонку с водяным паром

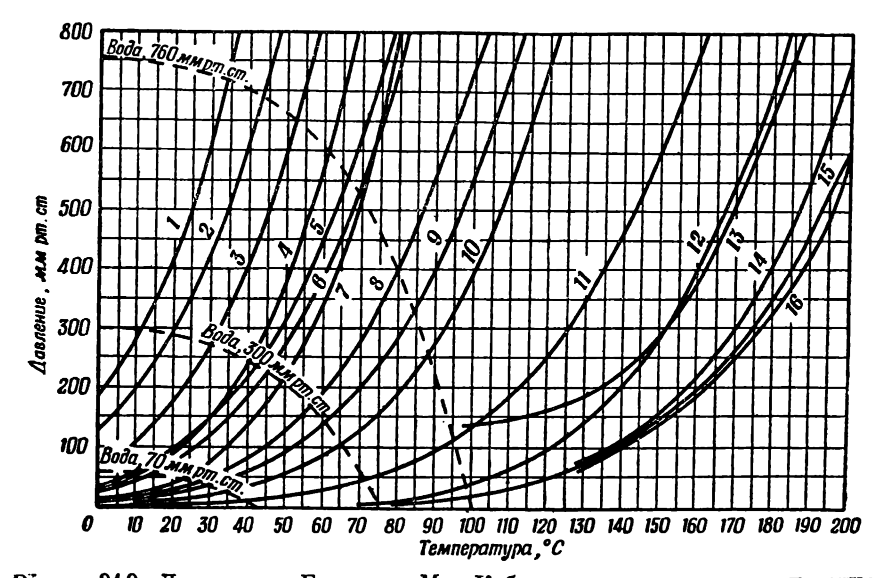



Рис. 219. Диаграмма Бэджера—Мак-Кэба для определения температур кипения и парциальных давлений при перегонке с водяным паром.

*1* — эфир; *2* — сероуглерод; *3* — ацетон; *4* — метиловый спирт; *5* — четыреххлористый углерод; *6* — бензол; *7* — этиловый спирт; *8* — муравьиная кислота; *9* — толуол; *10* — уксусная кислота; *11* — терпентин; *12* — фенол; *13* — анилин; *14* — крезол; *15* — нитробензол; *16* — нитротолуол.

применяют преимущественно для очистки и разделения нерастворимых или плохо растворимых в воде веществ, например для ректификации эфирных масел, жирных кислот, спиртов жирного ряда, анилина, глицерина, таллового масла и восков, а также бензинов и фракций смол самого различного состава. При препаративных работах перегонка с водяным паром лучше всего себя оправдывает при разделении смазочных масел и отгонке веществ от сильных оснований.

Как мы уже видели в главах 4.3 и 4.5, оба компонента и образующиеся из них пары при перегонке с водяным паром ведут себя таким образом, как будто при той же температуре присутствует только один компонент. Общее давление над кипящей смесью слагается из парциальных давлений компонентов, один из которых — вода. Парциальные давления и температуры кипения

смеси можно определить графически так, как это описано в главе 4.5. Целесообразнее применять диаграмму Бэджера — Мак-Кэба [1]. На ней нанесены кривые давления паров веществ, которые необходимо разделить (рис. 219)[1]). Кривые упругости паров воды приведены для общего давления 760, 300 и 70 *мм* рт. ст. в форме разности между общим давлением над смесью и давлением водяного пара. Если давление водяного пара при 60,1° составляет 150 *мм* рт. ст., то для атмосферного давления и температуры 60,1° нанесено значение 760—150=610 *мм* рт. ст. Точка пересечения кривой для воды с кривой давления паров любого компонента соответствует температуре кипения смеси и парциальному давлению перегоняемого компонента. Эту диаграмму можно построить также и в логарифмических координатах.

Зная парциальные давления, рассчитывают состав паров по формуле (34). Соотношение весовых количеств отделяемого компонента и воды определяют по формуле:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2}. \qquad (188)$$

Так, для смеси толуол — вода получаем:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{337 \cdot 92}{423 \cdot 18} = 4{,}1. \qquad (189)$$

Это означает, что для перегонки 4,1 *кг* толуола требуется 1 *кг* водяного пара. По формуле (35) состав смеси паров соответствует 80,3 вес.% (толуола. — *Ред.*), а температура кипения смеси по диаграмме на рис. 219 составляет 84,4°.

Если вещества легко разлагаются, то перегонку с водяным паром можно проводить в вакууме. Так, по диаграмме на рис. 219 для анилина температура кипения его смеси с водой при 760 *мм* рт. ст. составляет 98°, а при 300 *мм* рт. ст. температура падает до 75°; при этом предполагается, что водяного пара подают ровно столько, сколько это необходимо для полного насыщения.

Вопросы применения перегретого водяного пара обстоятельно исследованы Штаге. В промышленности широко применяют перегретый водяной пар для разгонки смол, минеральных масел и жирных кислот, а также для очистки глицерина. Пример гомологического ряда насыщенных жирных кислот $C_4$— $C_{20}$ нормального строения показывает, что при перегонке с насыщенным водяным паром температуры кипения понижаются примерно на 160—240°, однако разность температур кипения кислот с различным

[1]) На рис. 219 нанесены также кривые давления паров ряда веществ, обладающих полной взаимной растворимостью с водой (ацетон, этиловый спирт, уксусная кислота и др.). Разделение этих веществ в смеси с водой, естественно, не относится к случаю перегонки с водяным паром.— *Прим. ред.*

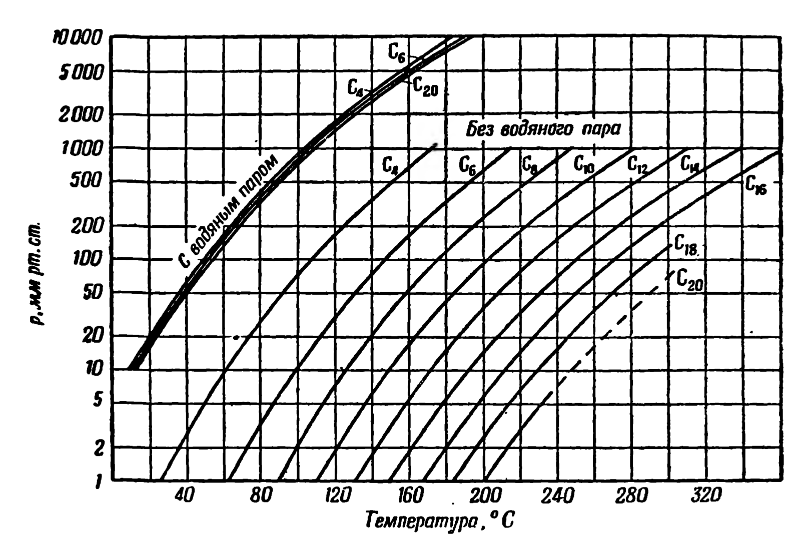



Рис. 220. Температуры кипения насыщенных кислот жирного ряда с неразветвленной цепью и четным числом атомов углерода при перегонке с водяным паром и без него в зависимости от давления перегонки.

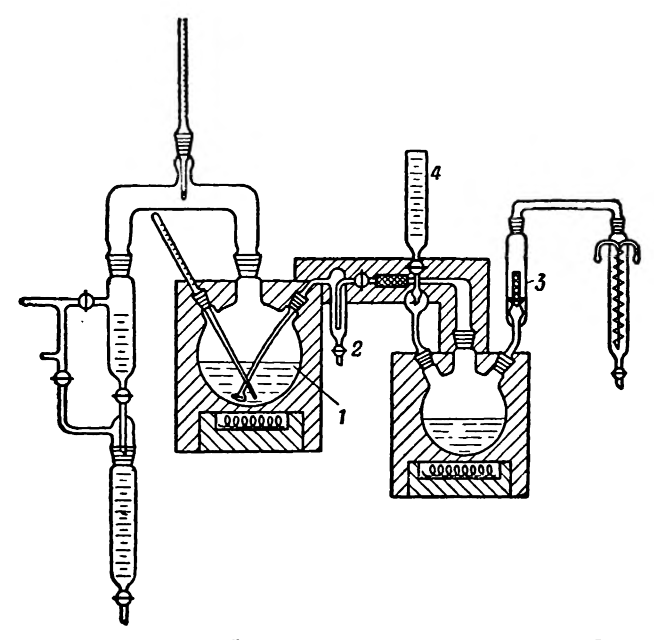



Рис. 221. Устройство для перегонки с насыщенным водяным паром.

числом атомов углерода при этом настолько мала, что разделение смеси становится невозможным (рис. 220). Если же работать в вакууме при остаточном давлении 10 *мм* рт. ст. с добавкой 10% перегретого водяного пара, при котором понижение температуры

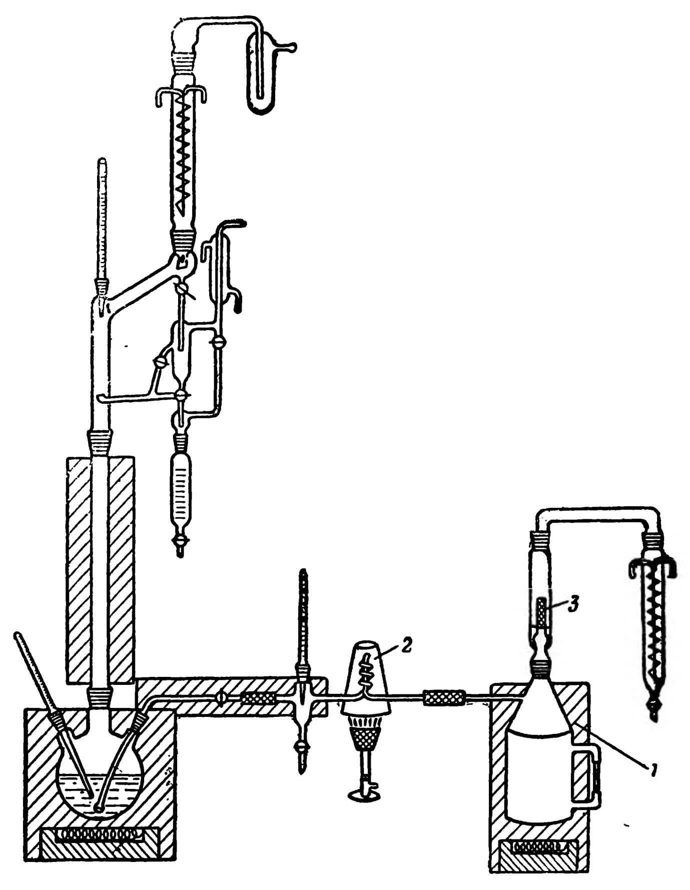



Рис. 222. Устройство для ректификации с перегретым водяным паром.

перегонки составит в среднем только 20°, то в этих условиях сохраняются значительная разность температур кипения компонентов и те существенные преимущества, которые дает перегонка с водяным паром; последние состоят в хорошем перемешивании кубовой жидкости и в уменьшении опасности ее перегрева [3]. Следует указать, что подобные смеси кислот и спиртов жирного ряда можно относительно хорошо разделять посредством многоступенчатой парциальной конденсации [4].

Хотя в качестве пара-носителя главным образом применяют водяной пар благодаря его высокой скрытой теплоте парообразования и легкой конденсируемости, в промышленности в качестве средства для снижения парциального давления используют также и другие газы [5]. Например, при перегонке каменноугольной смолы для получения пека нашли применение в качестве газа-носителя отходящие газы, содержащие $CO_2$, $N_2$ и водяной пар [6].

Установку для проведения перегонки с водяным паром можно легко собрать из обычных стандартных деталей. На рис. 221 показан прибор для перегонки с насыщенным водяным паром при атмосферном давлении и в вакууме. Колбу для дистилляции *1* хорошо изолируют стекловатой или минеральной ватой. Рекомендуется также обогревать колбу во избежание конденсации в ней водяного пара. Трубка *2* имеет кран для отвода сконденсировавшейся воды и может быть использована для подвода другого газа-носителя. Установка для ректификации с перегретым паром изображена на рис. 222. Для получения пара применяют металлический парогенератор *1* с водомерным стеклом. Перегрев происходит в коническом змеевике из металла *2*; затем пар поступает в отделитель конденсата с термометром. В обоих описанных приборах целесообразно установить предохранительные клапаны *3*. Для перегрева хорошо себя зарекомендовал пароперегреватель Тропша [7], в котором пар проходит зигзагообразный путь. Для сравнительных опытов необходимо подавать постоянные количества пара. Проще всего дозировать пар так, как это показано на рис. 221. В куб для получения водяного пара вставлен цилиндр *4* с капельницей, при помощи которого при постоянном уровне воды в кубе устанавливают необходимую подачу воды. Более точным является устройство, описанное Меркелем [8], в котором подаваемое количество пара регулируют по величине напора, контролируемого с помощью манометра.

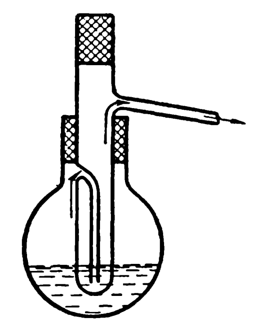


Рис. 223. Аппарат Поцци—Эскота для дистилляции с водяным паром малых количеств вещества.

Для небольших количеств перегоняемого вещества целесообразно применять аппарат Поцци — Эскота [9], в котором колба для получения водяного пара одновременно служит для обогрева дистилляционного пространства (рис. 223). Для микроработ пригоден аппарат Парнаса и Вагнера [10].

Обзоры методов перегонки с водяным паром опубликованы Бернгауэром [11 ]и Торманом [12]. Очень подробно рассматривает теоретические проблемы перегонки с водяным паром Вебер [13] в связи с ректификацией эфирных масел.

## 6.2 АЗЕОТРОПНАЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

В то время как в промышленности уже в большом масштабе используют азеотропную и экстрактивную ректификацию, чтобы удешевить процессы, в которых обычное ректификационное разделение связано со значительными трудностями, в лабораториях до сих пор чаще применяют другие методы — например, распределение, экстракцию или хроматографию — для разделения близкокипящих смесей, неидеальных смесей без особых точек и азеотропных смесей. Ниже будет показано, что при подобных сложных задачах разделения методы селективной перегонки. такие, как азеотропная и экстрактивная ректификация, обладают существенными преимуществами.

Неидеальные смеси без особой точки характерны тем, что у них кривая равновесия асимптотически приближается к диагонали в верхнем или нижнем углу диаграммы (например, кривые *е* и *з* на рис. 29). Разделение таких смесей требует, несмотря на относительно высокую разность температур кипения компонентов, значительного числа теоретических тарелок. При ректификации неидеальных смесей с особой точкой, т. е. образующих азеотропы, имеет место следующее (см. главу 4.62).

В случае образования азеотропа с минимальной температурой кипения дистиллат представляет собой смесь обоих компонентов. кубовый остаток — один чистый компонент.

При образовании азеотропа с максимальной температурой кипения в дистиллате получают чистый компонент, а в кубовом продукте — смесь обоих компонентов.

Какой компонент будет получен в чистом виде, зависит от соотношения количеств компонентов в исходной смеси. Обогащение выше азеотропной точки при обычной ректификации недостижимо. Азеотропы с минимальной температурой кипения (см. приложение, стр. 580, табл. II/4, графа 3) встречаются значительно чаще, чем азеотропы с максимальной температурой кипения (см. там же, табл. II/4, графа 5)[1]). По таблицам Леката [2], которые содержат 6287 азеотропных и 7003 неазеотропных смесей, это соотношение составляет примерно 9 : 1.

Вопросам теории азеотропных смесей с точки зрения термодинамики и молекулярной кинетики посвящены работы Штуке [14], Коулсона и Херрингтона [15], Куна и Массини [16] и обстоятельные исследования Свентославского [17], в которых рассмотрены также тройные и четверные азеотропы[2]). В настоя-

---

[1]) В литературе можно также встретить термины минимальный и положительный азеотроп или азеотроп с минимумом температуры кипения, а также соответственно максимальный, отрицательный азеотроп или азеотроп с максимумом температуры кипения.— *Прим. ред.*

[2]) О теории азеотропизма двойных и многокомпонентных азеотропов см. Вревский М. С., Работы по теории растворов, Академиздат,

щее время можно, конечно, создать колонку с числом теоретических тарелок 100 и даже больше для разделения близкокипящих и неидеальных смесей без азеотропных точек, так как насадка с ВЭТТ, равной 1—2 *см*, сейчас не является уже редкостью. Однако когда для разделения необходимо иметь 200 или даже 300 теоретических тарелок ($\alpha$=1,03—1,02), идут по другому пути. В этих случаях пытаются воздействовать на фазовое равновесие в направлении повышения значения $\alpha$ и достижения более благоприятных условий разделения. В качестве примера рассмотрим экстрактивную ректификацию смеси *н*-гептан — метилциклогексан, для которой разность температур кипения компонентов составляет 2,7° ($\alpha$=1,075). При обычной ректификации для обогащения смеси с 15,3 до 95,4 мол.% при $v=\infty$ требуется 48 теоретических тарелок. Если же к смеси добавить 70 вес.% анилина, то можно прийти к тому же обогащению при числе теоретических тарелок 12,4 и флегмовом числе $v$=35. Относительная летучесть $\alpha$ при этом возрастает с 1,07 до 1,30 [18]. В случае разделения азеотропной смеси для получения обоих компонентов в чистом виде применение соответствующего селективного метода становится неизбежным[1]).

В ряде случаев образование азеотропа является нежелательным, как это имеет место, например, при концентрировании смеси этиловый спирт — вода и др. В других же случаях это дает возможность разрушить уже имеющийся азеотроп и разделить близкокипящую смесь. Специальная добавка так называемого «выносителя» (Schleppmittel) приводит к образованию нового азеотропа между ним и одним из компонентов двойной смеси; этот новый азеотроп должен быть легче отделим от второго компонента вследствие большей разницы их температур кипения. Необходимым условием является легкость последующего разделения сконденсированного азеотропа на составные части, что достигается охлаждением, высаливанием[2]), химическим отделением добавленного вещества, экстракцией компонента, который необходимо выделить, или же дополнительной азеотропной ректификацией.

Если дистиллат азеотропной смеси не разделяется на фазы, то говорят о гомогенном азеотропе (например, этиловый спирт — вода). Если же при охлаждении азеотроп разделяется на две

---

Москва — Ленинград (1953); Сторонкин А. В., Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, изд. ЛГУ, Ленинград (1948).— *Прим. ред.*

[1]) Разделение азеотропных смесей, состав которых существенно изменяется с температурой, можно осуществить также ректификацией при различных давлениях.— *Прим. ред.*

[2]) То есть уменьшением взаимной растворимости путем добавки соответствующей соли.— *Прим. ред.*

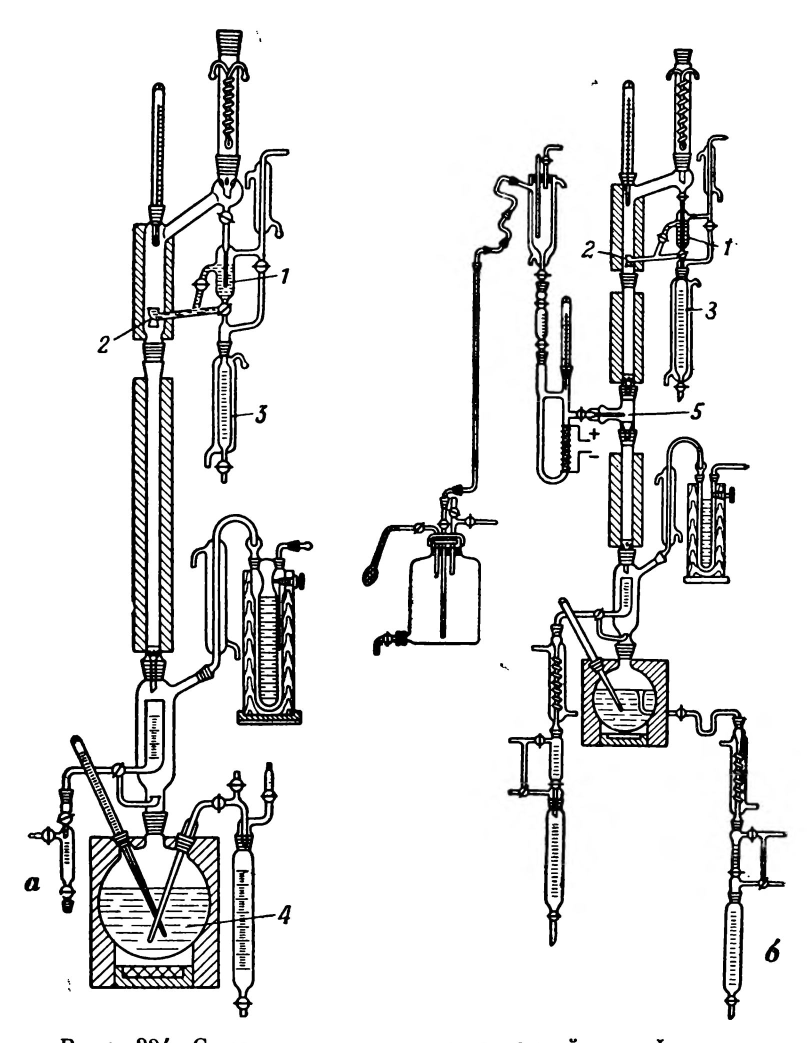



**Рис. 224.** Схема установки для азеотропной ректификации.

*а* — периодический процесс; *б* — непрерывный процесс. *1* — гетероазеотроп; *2* — возврат добавки (выносителя) на орошение колонки; *3* — компонент А; *4* — в начале: исходная смесь+добавка (выноситель), в конце: компонент В; *5* — исходная смесь+добавка.

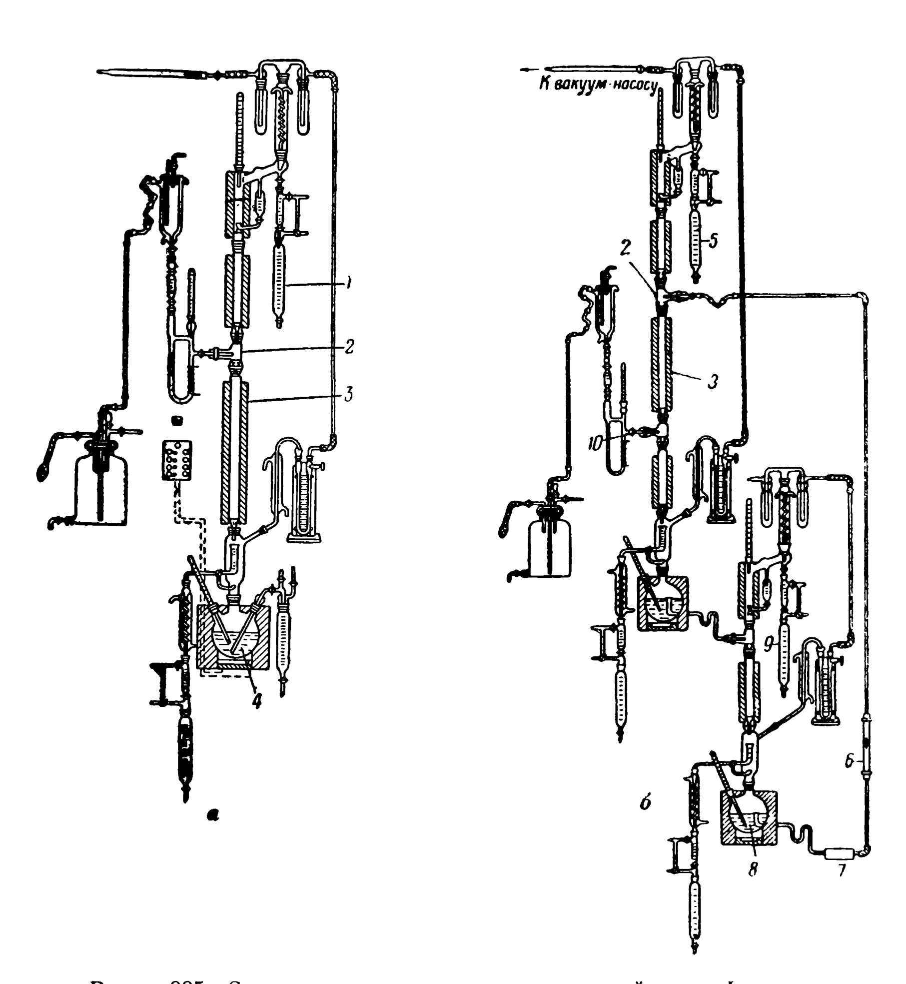



Рис. 225. Схема установки для экстрактивной ректификации.

*а* — периодический процесс; *б* — непрерывный процесс. *1* — дистиллат А и В; *2* — ввод экстрагента; *3* — экстракционная зона; *4* — в начале: исходная смесь; в конце: экстрагент; *5* — дистиллат А; *6* — расходомер; *7* — насос; *8* — экстрагент; *9* — дистиллат В; *10* — ввод питания.

жидкие фазы, то такой азеотроп называют гетерогенным (например, бензол — вода)[1].

При экстрактивной ректификации вводят высококипящий экстрагент, который кипит примерно на 50—100° выше, чем разделяемая смесь. Вследствие этого фактически происходит экстракция определенных компонентов из паровой фазы. Добавляемое вещество не должно образовывать азеотропов с компонентами разделяемой смеси, должно легко от нее отделяться и обладать специфическим воздействием на фазовое равновесие, выражающимся в повышении относительной летучести компонентов. В качестве добавок применяют вещества, обычно употребляемые при жидкостной экстракции или подобные им. Принципы периодической и непрерывной азеотропной и экстрактивной ректификации показаны на рис. 224 и 225.

## 6.21 Азеотропная ректификация

Азеотропную ректификацию применяют в следующих случаях:

1) при разделении смеси близкокипящих компонентов, которая в большинстве случаев предварительно уже сконцентрирована обычной ректификацией;

2) при разделении азеотропных смесей, концентрация которых близка к азеотропной точке.

Добавка определенного вещества, как правило, приводит к образованию с одним из компонентов разделяемой смеси азеотропа, имеющего минимальную температуру кипения. Также возможно, что добавляемое вещество образует двойные или даже тройной азеотропы с обоими компонентами, имеющие минимальные температуры кипения. В этом случае, конечно, необходимо, чтобы количественное соотношение компонентов в образовавшемся азеотропе отличалось от концентрации исходной смеси.

Как характерный случай разделения смесей близкокипящих компонентов азеотропной ректификацией приведем пример смеси индол — дифенил, которая может быть разделена посредством добавки диэтиленгликоля. Разница в температурах кипения указанных веществ при атмосферном давлении составляет всего 0,6°. Вследствие добавки диэтиленгликоля она увеличивается до 12,2°. Азеотропные смеси дифенил—диэтиленгликоль и индол —

[1]) Приведенное определение не является точным, так как не обусловливает расслоения на две жидкие фазы в условиях перегонки. Гетероазеотропной перегонкой называют процесс образования паровой фазы того же состава, что и жидкость, расслаивающаяся в условиях перегонки, например перегонка с водяным паром в присутствии водной фазы. Ректификация, при которой расслоение жидкой фазы в колонне отсутствует, а получаемый в виде дистиллата азеотроп расслаивается лишь при охлаждении до комнатной или еще более низкой температуры, не относится к гетероазеотропной перегонке.—*Прим. ред.*

диэтиленгликоль, кипящие при 230,4 и 242,6°, содержат по 60% диэтиленгликоля и могут быть легко разделены на малоэффективной колонке при небольшом флегмовом числе. Так как дифенил, в противоположность индолу, плохо растворим в диэтиленгликоле, то обходятся небольшими количествами диэтиленгликоля. Переходящий вначале в дистиллат азеотроп дифенил — диэтиленгликоль расслаивается в приемнике, и диэтиленгликоль непрерывно возвращают в процесс ректификации. Индол выделяют из переходящей затем в дистиллат азеотропной смеси индол — диэтиленгликоль с помощью воды [19].

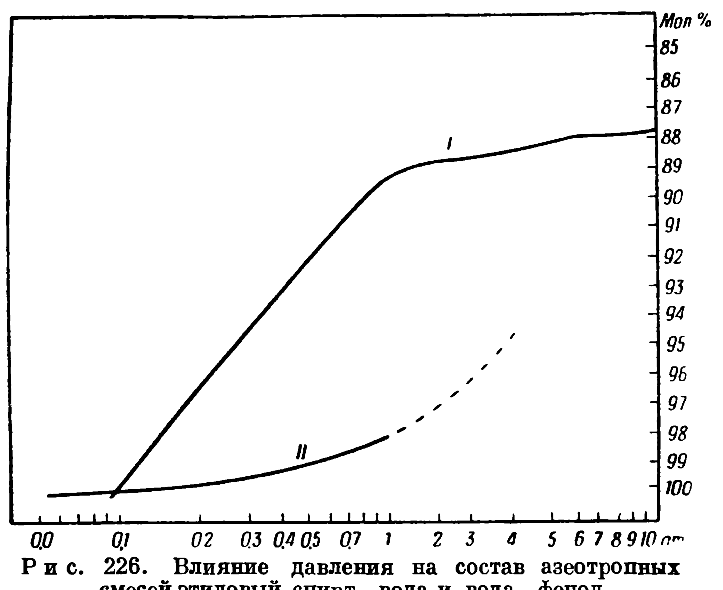



**Рис. 226. Влияние давления на состав азеотропных смесей этиловый спирт—вода и вода—фенол.**

*I* — этиловый спирт—вода; *II* — вода—фенол.

Имеющийся в продаже β-пиколин представляет собой смесь α-пиколина, β-пиколина и 2,6-лутидина. Разница в температурах кипения β-пиколина и 2,6-лутидина при атмосферном давлении составляет 0,15°. Посредством азеотропной ректификации с добавкой уксусной или пропионовой кислоты удается получать некоторые основания с чистотой 95—98% [20].

Обзор всех известных случаев применения азеотропной ректификации был бы слишком обширным. Литература и патенты в этой области исключительно многочисленны. Большие возможности этого метода показаны на приведенных примерах. Необходимо только указать классы соединений, которые особенно выгодно разделять азеотропной ректификацией. Азеотропная ректификация нашла большое применение для обезвоживания органиче-

ских веществ, таких, как муравьиная кислота, уксусная кислота и пиридин. Далее, следует упомянуть отделение углеводородов от спиртов, очистку ароматических углеводородов, разделение моно- и диолефинов и т. д. Мэйр, Глазгов и Россини [21] систематически исследовали разделение углеводородов методами азеотропной ректификации. Разделение изомеров метилнафталина в присутствии ундеканола показывает, что при азеотропной ректификации имеет значение также давление перегонки. Оптимальное разделение в этом случае происходит при давлении 200—300 *мм* рт. ст. В качестве остатка получают чистый $\alpha$-метилнафталин, дистиллат представляет смесь, содержащую 80% $\beta$-метилнафталина [22].

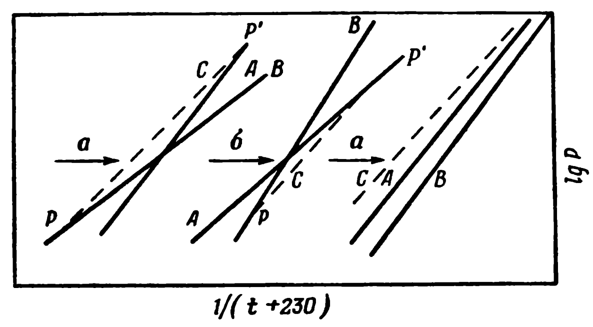



Рис. 227. Определение азеотропной области давлений по Натингу и Хорсли.

*а* — азеотроп с минимальной температурой кипения; *б* — азеотроп с максимальной температурой кипения. *А*, *В* — чистые вещества, *С* — двойной азеотроп.

До разделения азеотропной смеси рекомендуется сначала исследовать, в какой степени изменение давления может оказать влияние на фазовое равновесие. В большинстве случаев понижение давления делает азеотропную смесь более богатой нижекипящим компонентом. Во многих случаях при определенном вакууме азеотропная точка исчезает. В качестве примера можно назвать смеси этиловый спирт — вода и вода — фенол (рис. 226). Вакуумной ректификацией при 70 *мм* рт. ст. получают абсолютный спирт без добавки постороннего вещества. Азеотропная точка для смеси вода — фенол исчезает при 32 *мм* рт. ст. (см. главу 5.41). Но можно также привести случаи, когда азеотропная точка исчезает с повышением давления.

Методом Натинга и Хорсли [23] можно быстро определить область давлений, в которой существует данный азеотроп, если нанести на диаграмме Кокса в координатах $\lg p - \frac{1}{T+230°C}$ кривые давления паров чистых исходных веществ и азеотропа (рис. 227). Вследствие прямолинейного характера изменения

давления паров с температурой требуется знать всего две точки, чтобы построить указанные прямые. Если прямая для азеотропа пересекается с прямой для чистого вещества, то при всех значениях давления, кроме интервала между точками пересечения $P$ и $P'$, азеотропа не существует. Если прямые не пересекаются, то азеотроп существует при любых давлениях.

Если изменением давления не удается достигнуть необходимого разделения, то возникает задача подбора подходящей добавки — вещества, с которым один из компонентов смеси образует гетерогенный или же гомогенный азеотропы, которые можно было бы легко разделить на составные части.

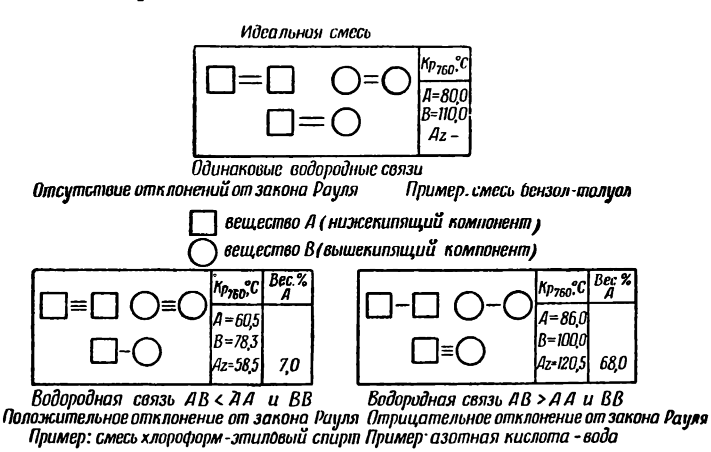



Рис. 228. Теория водородной связи по Эвелу с сотрудниками.

Лучше всего пояснить это примером. Смесь вода — пиридин образует при 92° азеотроп с минимальной температурой кипения, содержащий 54 вес.% пиридина. Вода должна быть удалена добавкой подходящего вещества (выносителя) в виде азеотропа. Добавляемое вещество должно удовлетворять следующим требованиям [24]:

1) должно образовывать с водой азеотроп с минимальной температурой кипения ниже 92°;

2) не должно образовывать азеотропа с пиридином;

3) не должно образовывать тройного азеотропа;

4) должно связывать в виде азеотропа по возможности бо́льшую часть воды;

5) не должно растворяться в воде, так как иначе не будет происходить разделение фаз при охлаждении дистиллата (гетероазеотроп)[1]).

[1]) См. примечание редактора на стр. 336— *Прим. ред.*

Показано, что азеотроп с минимальной температурой кипения образуется в том случае, если силы притяжения между разнородными молекулами в растворе меньше, чем между однородными. В обратном случае образуется отрицательный азеотроп с максимальной температурой кипения. На рис. 228 такие соотношения показаны схематически. Используя данные по азеотропам, собранные Лекатом [2] и Хорсли [25], Эвел, Гаррисон и Берг [26] создали теорию, по которой силы притяжения в основном обусловлены водородными связями. Напротив, другие виды межмолекулярного взаимодействия, такие, как дипольные и индукционные силы, их не определяют. На основании такого представления можно подразделить жидкости на пять классов по числу и силе водородных связей, существующих между молекулами. В приложении (см. стр. 601, табл. I/6, раздел «а») приведены эти пять классов. Относя оба компонента разделяемой смеси к соответствующим классам по водородным связям, можно по табл. I/6, раздел «б», оценить направление и величину предполагаемых отклонений для смесей компонентов исходной смеси с добавляемым компонентом из другого класса и таким образом подобрать подходящую добавку. В разделе «в» табл. I/6 перечислены вещества, образующие азеотропы с максимальной температурой кипения.

*Таблица 50*

**Вещества, пригодные в качестве добавок для обезвоживания пиридина азеотропной ректификацией [24]**

| Класс | Добавляемое вещество | Температура кипения при 760 *мм* рт. ст., °С | Температура кипения азеотропа с водой, °С | Относительное количество добавляемого вещества на 1 вес. ч. удаляемой воды, вес. ч. | Растворимость в 100 вес. ч. воды, вес. ч |
|---|---|---|---|---|---|
| III | Изобутилформиат | 98,2 | 80,4 | 11,8 | 1,0 |
| | Этилпропионат | 99,0 | 81,2 | 9,0 | 2,4 |
| | Метилбутират | 102,0 | 82,7 | 7,7 | 1,5 |
| | Этилизобутират | 111,7 | 85,2 | 5,6 | Незначительная |
| | Диизобутиловый эфир | 122,2 | 88,6 | 3,4 | То же |
| | Амилформиат | 132,0 | 91,6 | 2,5 | » » |
| IV | Дихлорэтан | 83,0 | 72,0 | 11,0 | 0,9 |
| | 1,2-Дихлорпропан | 96,8 | 78,0 | 7,4 | 0,3 |
| V | Бензол | 80,2 | 69,3 | 10,2 | 0,1 |
| | Толуол | 110,7 | 84,1 | 6,4 | Не растворяется |

Для приведенного примера вода — пиридин в качестве добавок могут быть рассмотрены компоненты, указанные в табл. 50. Вода (класс I) дает сильное отклонение от закона Рауля в смеси с жидкостями классов III, IV и V, в то время как пиридин (класс III) в смеси с ними вообще не дает отклонений или дает небольшие положительные отклонения.

Известно, что температура кипения вновь образовавшегося азеотропа лежит тем ниже, чем ниже температура кипения чистой добавки. С учетом растворимости и содержания воды в сконденсированном азеотропе можно подобрать оптимальную добавку, которая дает азеотроп, кипящий по возможности ниже 92°.

Вопрос, образует ли добавляемое вещество с определенным компонентом азеотроп или нет, имеет также значение и для экстрактивной ректификации. При экстрактивной ректификации добавляемое вещество не должно образовывать азеотропов с компонентами разделяемой смеси. Поэтому следует рассмотреть еще несколько эмпирических методов, которые важны в применении как к азеотропной, так и к экстрактивной ректификации.

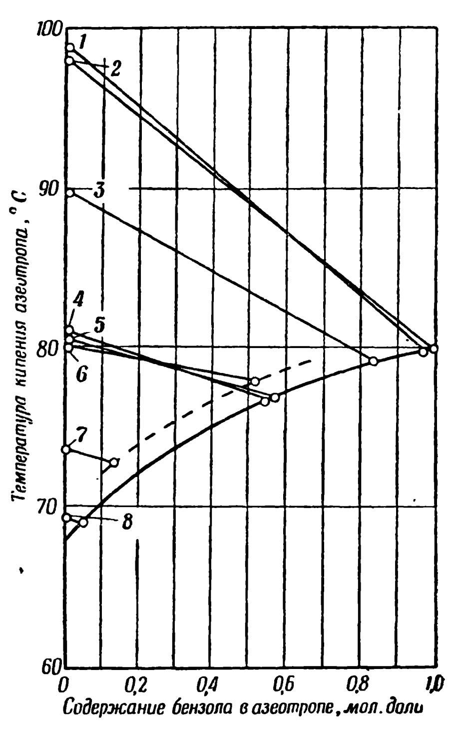



Рис. 229. Определение азеотропных данных по Мэйру, Глазгову и Россини.

*1* — 2,2,4-триметилпентан; *2* — *н*-гептан; *3* — 2,3-диметилпентан; *4* — 2,2,3-триметилбутан; *5* — 2,4-диметилпентан; *6* — циклогексан; *7* — метилциклопентан, *н*-гексан.

Простой графический метод определения азеотропных точек предложили Мэйр, Глазгов и Россини [21]. На рис. 229 приведены температуры кипения азеотропных смесей бензола с различными углеводородами как функция состава. Соединяя точку на оси ординат, соответствующую температуре кипения чистого компонента, с температурой кипения азеотропа, получают прямые с различным наклоном. Из диаграммы можно сделать вывод о том, что углеводороды с температурами кипения ниже 68 и выше 100° не дают азеотропов с бензолом. Далее, можно определить для любого углеводорода температуру кипения и состав его

азеотропа с бензолом, если от точки на оси ординат, соответствующей температуре кипения чистого вещества, провести прямую, параллельную соответствующим имеющимся прямым. Наклон прямой зависит от температуры кипения соответствующего чистого вещества и степени разветвленности его молекулы. Если нанести точку кипения 3-этилпентана (93,5°), то получим на кривой хорошее совпадение с экспериментально определенной температурой кипения азеотропа (80°), а на оси абсцисс — состав азеотропа (96 мол. % бензола). Подобные диаграммы могут

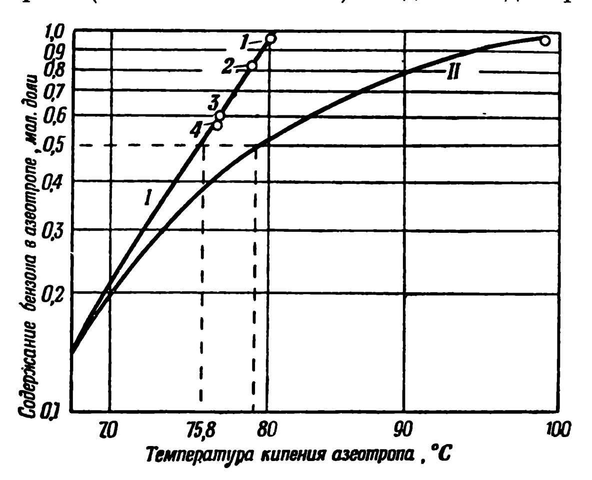



Рис. 230. Определение азеотропных данных по методу Скольника.

1 — 2,2,4-триметилпентан; 2 — 2,3-диметилпентан; 3 — 2,4-диметилпентан; 4 — 2,2,3-триметилбутан.

быть построены с помощью методов, предложенных Хорсли [27] и Мейснером и Гринфельдом [28].

По методу Скольника [29] можно также произвести чисто расчетное предварительное определение. Для членов одного гомологического ряда (например, для углеводородов) и для второго компонента (например, для бензола) имеют место следующие линейные зависимости:

$$\lg x_{аз.} = A\,(273{,}1 + t_{аз.}) + B, \qquad (190)$$

где $x_{аз.}$ — содержание второго компонента в азеотропной смеси (мол. %), $t_{аз.}$ — температура кипения азеотропа (°С), $A$ и $B$ — константы;

$$\lg\,(D - t_{аз.}) = E - F\,(273{,}1 + t), \qquad (191)$$

где $D$, $E$ и $F$ — константы, а $t$ — температура кипения рассматриваемого члена гомологического ряда. На основании уравне-

ний (190) и (191) можно получить кривые, которые приведены на рис. 230. Кривая *I* соответствует уравнению (190), а кривая *II* — уравнению (191). По кривым можно непосредственно определять азеотропные точки для углеводородов одного гомологического ряда. Так, например, 2,2-диметилпентан кипит при 79,2°. Кривая *II* дает состав азеотропа 50 мол.%, а кривая *I* — температуру кипения азеотропа с бензолом 75,8°. Кривая *II* также служит для определения области температур кипения, в которой возможно образование азеотропов с бензолом. Такой областью является интервал температур 65—98°, что хорошо совпадает с результатом, полученным с помощью графического метода Мэйра, Глазгова и Россини. Эту температурную область для парафинов, которые образуют с бензолом гомогенные азеотропные смеси, называют «азеотропным эффектом» бензола [29]. Определение необходимых условий ректификации — числа теоретических тарелок и флегмового числа — производят обычными расчетными методами так, как это описано в главе 4.

В заключение целесообразно рассмотреть в качестве примера азеотропной ректификации, в которой образуется тройной азеотроп, получение абсолютного спирта путем добавки бензола. К этиловому спирту с концентрацией 95 вес.%, находящемуся в кубе, добавляют рассчитанное количество бензола и получают при периодической ректификации в дистиллате при температуре 64,9° тройной азеотроп, который при охлаждении до 28° расслаивается с образованием двух слоев (табл. 51).

*Таблица 51*

| | Состав тройного азеотропа, вес.% | Состав слоев при 28°, вес.% | |
|---|---|---|---|
| | | верхний слой (84,7 %) | нижний слой (15,3 %) |
| Бензол | 74,1 | 85,6 | 8,1 |
| Этиловый спирт | 18,5 | 11,6 | 53,1 |
| Вода | 7,4 | 2,8 | 40,6 |

После удаления воды при 68,3° отгоняют двойной азеотроп, содержащий 32,4% этилового спирта и 67,6% бензола, затем при 78,4° получают абсолютный спирт с концентрацией около 99,8%. Можно, конечно, работать и непрерывно, как это обычно имеет место в промышленности; однако в лабораторных условиях это нецелесообразно, так как необходима дополнительная аппаратура. Целесообразнее оба слоя тройного азеотропа и двойной азеотроп бензол — этиловый спирт перерабатывать периодически.

## 6.22 Экстрактивная ректификация

Экстрактивную ректификацию, так же как и азеотропную, применяют, если необходимо обогатить смесь выше азеотропной концентрации, а также для разделения смесей близкокипящих компонентов и неидеальных смесей с относительной летучестью, близкой к 1. Однако экстрактивная ректификация имеет значительно бóльшую область применения, чем азеотропная ректификация, вследствие почти безграничного числа возможных добавок. Этот метод, называемый «Дистэкс-процесс», широко применяют в промышленности.

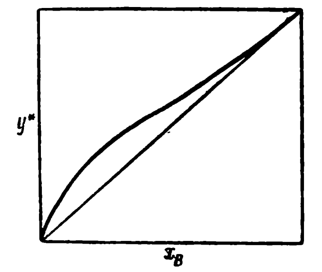



Рис. 231. Кривая равновесия для смеси метилциклогексан—толуол (неидеальная смесь без азеотропной точки).

В качестве примера смеси близкокипящих компонентов уже было рассмотрено разделение смеси *н*-гептан — метилциклогексан с помощью добавки анилина. Система метилциклогексан — толуол — неидеальная смесь (без азеотропной точки); кривая равновесия асимптотически приближается к диагонали, и относительная летучесть с повышением концентрации метилциклогексана стремится к 1 (рис. 231).

Для получения чистого метилциклогексана обычной ректификацией практически потребовалось бы бесконечно большое число теоретических тарелок. При добавлении 55 мол. % полярного растворителя (анилина) кривая равновесия становится по форме близкой к идеальной, и разделение очень упрощается. Экстрактивная ректификация также выгодна для разделения азеотропных смесей. Например, с помощью экстрагирующего агента (анилина) можно воздействовать на азеотропную смесь циклогексан — бензол таким образом, чтобы в дистиллате получить чистый циклогексан. Экстрактивную ректификацию целесообразно применять для разделения многокомпонентных смесей, содержащих компоненты, относящиеся к различным классам.

Принцип экстрактивной ректификации состоит в добавке соответствующего вещества, которое воздействует на относительную летучесть компонентов разделяемой смеси таким образом, что коэффициенты активности $\varepsilon$ становятся по возможности близки к 1 и система по поведению приближается к идеальной[1]).

---

[1]) Приведенное определение принципа экстрактивной ректификации в общем случае является неудачным, так как добавкой экстрагента специально создают неидеальную систему. Влияние добавки на коэффициент активности разделяемых компонентов должно быть различным, чем стремятся увеличить их относительную летучесть и облегчить разделение; коэффициенты активности разделяемых компонентов не должны обязательно приближаться к единице, что отмечает ниже и сам автор. —*Прим. ред.*

Оказывается возможным путем добавки к двойной смеси третьего компонента превратить азеотроп с минимальной температурой кипения в азеотроп с максимальной температурой кипения, что означает изменение положительного отклонения от закона Рауля на отрицательное [30].

На рис. 232 приведены кривые равновесия для азеотропной системы ацетон — хлороформ в зависимости от добавки различных количеств экстрагирующего вещества — метилизобутилкетона

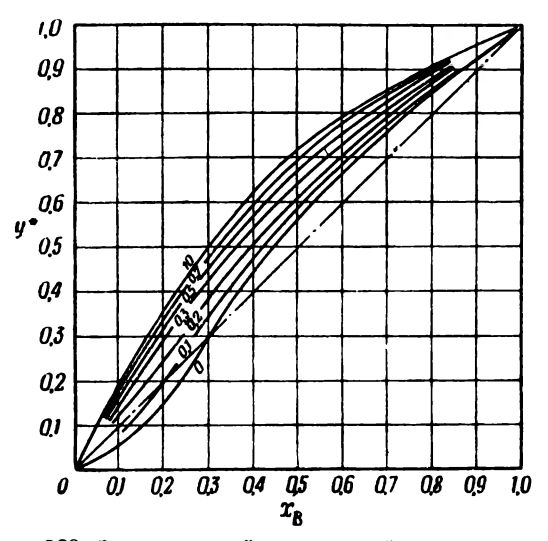



Рис. 232. Зависимость формы кривой равновесия для смеси ацетон—хлороформ от различных количеств добавки метилизобутилкетона.

(в мольных долях). Система имеет максимум температуры кипения при 34,5 мол.%, который исчезает уже при добавке 30 мол.% экстрагента. Дальнейшая добавка растворителя вызывает сильное возрастание относительной летучести компонентов и приводит систему по форме кривой равновесия к идеальной [24][1]).

Экстрагент, применяемый для осуществления экстрактивной ректификации, должен удовлетворять следующим требованиям:

1) добавляемое вещество не должно образовывать азеотропов с компонентами разделяемой смеси;

2) добавляемое вещество должно быть легко отделимым от компонентов разделяемой смеси;

[1]) Автор имеет в виду то обстоятельство, что форма кривой равновесия для системы ацетон — хлороформ (исключая добавленный экстрагент) становится такой, какую бы имела указанная система в случае, если бы ее компоненты при смешении давали идеальный раствор.— *Прим. ред.*

3) добавляемое вещество должно давать в смеси с одним из компонентов возможно большее положительное, а с другим — по возможности незначительное положительное или даже отрицательное отклонение от закона Рауля. Этим достигают максимально возможное возрастание относительной летучести разделяемых компонентов [30].

С методами, позволяющими определить вероятность образования азеотропной смеси, мы уже познакомились выше при рассмотрении азеотропной ректификации (см. главу 6.21). Дополнительные возможности в этом направлении дает метод Шайбеля [31], основанный на коэффициентах активности компонентов разделяемой смеси. Выбор достаточно высококипящей добавки позволяет легко отделять от нее экстрагируемое вещество путем ректификации.

Наоборот, подбор добавки в отношении ее селективного действия требует проведения специальных опытов. Целесообразнее всего определять кривые равновесия для разделяемой смеси в присутствии различных количеств добавки. В табл. 52 приведены результаты таких измерений для смеси *н*-гептан — метилциклогексан с добавкой различных экстрагирующих веществ.

Относительную летучесть разделяемых компонентов при добавке растворителя обозначают $\alpha_e$ [18]. Для того чтобы можно

*Таблица 52*

**Изменение относительной летучести $\alpha$ для смесей *н*-гептан — метилциклогексан при добавке различных экстрагентов**

| Экстрагент | Количество экстрагента, отнесенное к количеству *н*-гептана, возвращаемого на орошение колонки, мол.% | Измененная относительная летучесть, $\alpha_e$ | Полезный эффект, $\frac{\alpha_e}{\alpha}$ |
|---|---|---|---|
| Без добавок | — | 1,07 | 1,00 |
| Анилин | 92 | 1,52 | 1,42 |
| | 78 | 1,40 | 1,31 |
| | 70 | 1,27 | 1,19 |
| | 58 | 1,26 | 1,18 |
| Фурфурол | 79 | 1,35 | 1,26 |
| Фенол | 81 | 1,31 | 1,24 |
| Нитробензол | 82 | 1,31 | 1,24 |
| Пиридин | 70 | 1,40 | 1,31 |
| Этиловый спирт | 70 | 1,30 | 1,21 |
| *н*-Бутиловый спирт | 70 | 1,30 | 1,21 |
| *трет*-Бутиловый спирт | 70 | 1,25 | 1,17 |
| Уксусная кислота | 70 | 1,27 | 1,19 |

было сравнивать действие отдельных добавок, относительная летучесть без добавки 1,07 приравнена к единице и рассчитан полезный эффект $N = \frac{\alpha_c}{\alpha}$. Сравнение показывает, что добавка 92 мол.% анилина к жидкой фазе оказывает наибольшее воздействие на фазовое равновесие. Влияние добавляемого компонента на относительную летучесть можно также оценить, исходя из интегральных теплот смешения [24].

Влияние добавки можно быстро оценить определением разности температур кипения. Смешивают равные объемы разделяемых компонентов с равным объемом предполагаемой добавки и определяют температуру кипения полученной смеси. Затем рассчитывают на основе мольных соотношений температуру кипения, которая должна была бы быть при наличии линейной зависимости, и вычисляют разность между расчетными и экспериментально найденными температурами кипения. Исследуемая добавка пригодна в том случае, если экспериментально определенная разность температур кипения значительно больше расчетной [18].

Другим фактором, определяющим выбор добавки, которая по возможности должна селективно воздействовать на нижекипящий компонент, является относительная полярность компонентов. Жидкости с одинаковой полярностью обычно образуют идеальные растворы; при смешении компонентов с различной полярностью можно рассчитать отклонение от идеального поведения в соответствии с разностью полярностей смешиваемых веществ. Так, например, добавка неполярного высококипящего

*Таблица 53*

**Подбор экстрагента по полярности компонентов**

| Разделяемая смесь | Экстрагент |
|---|---|
| Сильно полярная или со средней полярностью | Экстрагент, в котором лучше растворим вышекипящий компонент, может быть полярным или неполярным |
| Неполярная | Полярный экстрагент, лучше растворяющий вышекипящий компонент |
| Нижекипящий компонент — неполярный, вышекипящий — полярный | Экстрагент неполярный или полярный, который может также понижать относительную летучесть |
| Нижекипящий компонент — полярный, вышекипящий — неполярный | Экстрагент должен быть полярным |

масла к сильно полярной смеси уксусная кислота — вода действует таким образом, что возрастает относительная летучесть воды. В случае неполярной смеси, такой как циклогексан — бензол, добавка полярного экстрагента (например, анилина) повышает относительную летучесть циклогексана. Эвел с сотрудниками [26], а также Гильдебранд [32] развили этот метод, и в табл. 53 представлены сводные данные для выбора добавки, основанные на полярности компонентов.

Применение экстрактивной ректификации не ограничивается разделением двойных смесей; ее применяют также и для выделения определенных веществ из многокомпонентной смеси, например для извлечения бензола из нефтяных фракций [33]. Смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов с близкими температурами кипения могут быть разделены экстрактивной ректификацией с добавкой кетоэфиров [34]. За последнее время приобрело значение разделение низших углеводородов $C_1$—$C_4$ с применением азеотропной ректификации [35].

Необходимое число теоретических тарелок определяют чисто расчетным путем по формуле Фенске, причем за основу берут значения $\alpha_e$, имеющие место в присутствии добавки (см. главу 4.753). Графическое определение можно осуществить также методом Мак-Кэба и Тиле, применив кривую равновесия, которая соответствует возросшему значению $\alpha_e$ разделяемых компонентов в расчете на количество исходной смеси (см. главу 4.7)[1]).

Необходимое количество добавки рассчитывают на количество орошения. Если принять, что расчетное мольное соотношение добавки и компонента А составляет 83 мол. %, то для примера разделения смеси анилин — *н*-гептан получим соотношение объемов 3 : 1. Если расчет показывает, что при нагрузке 1100 *мл/час* *н*-гептана нужно работать при флегмовом числе 10, то при этом необходимо непрерывно вводить в верхнюю часть колонки 3000 *мл/час* анилина. Тогда в виде чистого дистиллата получим 100 *мл/час* *н*-гептана, а 1000 *мл/час* *н*-гептана и 3000 *мл/час* анилина будут возвращены в колонку в виде орошения. Добавку можно накапливать в кубе до тех пор, пока нижекипящий компонент полностью перейдет в дистиллат; затем периодической ректификацией следует отделить вышекипящий компонент, получив в виде кубового остатка высококипящую добавку. Можно также на параллельно включенной колонке одновременно получать в виде дистиллата второй компонент, а остаток (добавленный экстрагент) непрерывно выводить и снова подавать в верхнюю часть первой колонки (рис. 225).

Следует привести несколько примеров успешного применения экстрактивной ректификации [30] для разделения смесей (табл. 54).

---

[1]) То есть за вычетом количества добавки.— *Прим. ред.*

*Таблица 54*

**Примеры разделения идеальных, неидеальных и азеотропных смесей с помощью экстрактивной ректификации**

| Добавка | Полярность, выраженная дипольным моментом, $\mu = e \cdot r \cdot 10^{18}$ (при 20°) | Разделяемая смесь | Разность температур кипения компонентов при 760 *мм* рт. ст., °С | Примечания |
|---|---|---|---|---|
| Анилин | 1,51 | *н*-Гептан—метилциклогексан | 2,7 | Идеальная смесь (α=1,07) |
| | | Бензол—циклогексан | 0,7 | Образует азеотроп |
| | | *н*-Гептан—толуол | 12,8 | Неидеальная смесь с асимптотическим приближением кривой равновесия к диагонали |
| Фенол | 1,70 | *н*-Гептан—толуол | 12,8 | |
| | | Изооктан—толуол | 11,4 | |
| | | Метилциклогексан—толуол | 9,5 | |
| Монобутиловый эфир этиленгликоля | | Метилэтилкетон—вода | 20,4 | Образует азеотроп |
| Диэтиловый эфир | | Этиловый спирт—вода | 21,6 | То же |
| Высшие кетоны или высшие спирты | Октиловый спирт:1,68 | Ацетон—метиловый спирт | 8,5 | » » |
| Высшие сложные эфиры или высшие спирты | | Этилацетат—этиловый спирт | 1,3 | » » |
| Высшие кетоны или высшие хлорпроизводные | | Ацетон—хлороформ | 5,0 | Образует азеотроп |

Как для азеотропной, так и для экстрактивной ректификации могут быть использованы обычные лабораторные установки периодического и непрерывного действия с применением как насадочных, так и тарельчатых колонок. Только в особых случаях требуются специальные дополнительные устройства.

Рассмотрим сначала азеотропную ректификацию. Если азеотроп гомогенный, то никаких изменений в аппаратуре для обычной ректификации не требуется. В случае гетерогенного азеотропа при охлаждении дистиллата происходит его расслоение на две фазы. В качестве орошения в колонку возвращают не азеотроп. а только добавленное вещество. Для этого в колонках применяют специальные «азеотропные головки» (рис. 233), которые допускают возврат в колонку в качестве орошения как легкой, так и тяжелой фазы. Целесообразнее подавать орошение в колонку на одну царгу ниже верха. При непрерывной работе в случае образования гомогенного азеотропа необходимо примешивать добавляемое вещество к питанию колонки, в то время как при образовании гетерогенного азеотропа с применением «азеотропной головки» в цикле обращается лишь определенное количество добавленного вещества (рис. 224).

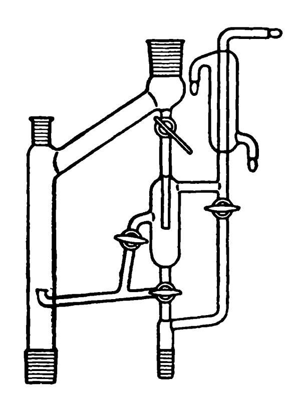


Рис. 233. Головка колонки для азеотропной ректификации по нормалям «дестинорм».

Для экстрактивной ректификации необходима главным образом экстракционная зона, куда непрерывно подают добавку. Для того чтобы избежать загрязнения дистиллата в головке колонки добавляемым веществом, лучше всего вводить последнее на одну царгу ниже головки колонки. При непрерывной ректификации питание вводят в нижнюю треть колонки (рис. 225). Этот метод можно сделать более изящным, если непрерывно отводить кубовый отход, а на параллельно включенной колонке разделять вышекипящий компонент и добавку и последнюю вновь возвращать в цикл.

Дополнительно следует указать, что можно работать с экстрагентом, который кипит ниже, чем разделяемая смесь. В этом случае добавку вводят несколько выше куба. Это необходимо, например, при экстрактивной ректификации смеси этиловый спирт — вода с диэтиловым эфиром.

## 6.3 РЕКТИФИКАЦИЯ С ДОБАВКОЙ РАСТВОРИМОГО НЕЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА И ДРУГИЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В описанных выше селективных методах разделения воздействие на фазовое равновесие достигается в результате добавок веществ в виде пара (перегонка с паром) или добавок жидких веществ (азеотропная или экстрактивная ректификация). Однако имеется также возможность путем растворения какой-либо соли

в разделяемой смеси воздействовать на относительную летучесть разделяемых компонентов.

Метод ректификации с добавкой растворимого нелетучего компонента до сих пор применяли преимущественно для разделения смесей, одним из компонентов которых является вода. Кривая равновесия смеси вода — уксусная кислота (при атмосферном давлении) при концентрациях выше 96 вес.% подходит вплотную к диагонали, следовательно, полное удаление воды затруднено. Кроме того, при высоком содержании воды в исходной смеси недостаток в случае промышленного осуществления этого процесса состоит в том, что скрытая теплота парообразования для воды почти в пять раз больше, чем для уксусной кислоты. Ввиду этого было бы значительно выгоднее получать при непрерывном методе ректификации уксусную кислоту в виде дистиллата, а воду выводить из куба. Этого можно достичь, добавив к смеси 8 вес.% хлористого кальция [36]. Например, если имеется смесь уксусная

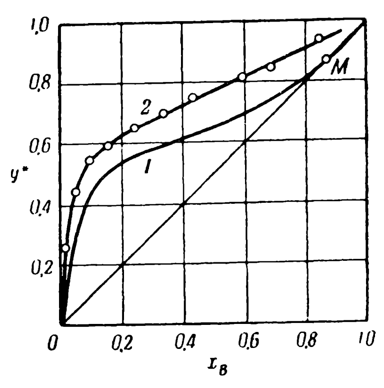



Рис. 234. Кривая равновесия для смеси этиловый спирт—вода.

*1* — без добавок; *2* — с добавкой 10 *г* $CaCl_2$ на 100 *мл* смеси.

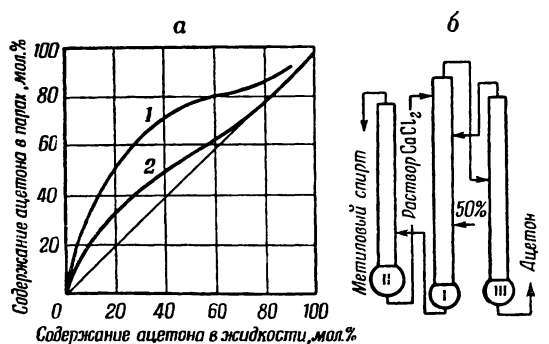



Рис. 235. *а* — кривые равновесия для смеси метиловый спирт—ацетон.

*1* — с добавкой 2,3 *М* раствора $CaCl_2$; *2* — без добавки.

*б* — схема установки.

кислота — вода концентрацией 30 вес.%, то при добавке 20 вес.% хлористого кальция величина относительной летучести $\alpha$ при 760 *мм* рт. ст. изменяется с 1,36 до 0,525. Это означает,

что в верхней части колонны в этом случае будет уксусная кислота, а в кубе — вода. Конечно, при этом предполагается, что добавленное вещество равномерно распределено по всей колонне. Измерения Даубаха [37] показали, что добавка 10 *г* хлористого кальция к 100 *мл* азеотропной смеси этиловый спирт — вода приводит к исчезновению азеотропной точки (рис. 234). Таким образом можно получить дистиллат высокой степени чистоты посредством добавки солевого раствора в определенном месте установки при непрерывной ректификации [38].

Азеотропную смесь метиловый спирт — ацетон можно также обогащать значительно выше азеотропной точки, добавляя 3,5-кратный объем раствора хлористого кальция (плотность 1,2 при 20°, что соответствует 2,3 *М* раствору) [39]. На рис. 235 показан ход кривой равновесия без добавки и с добавкой хлористого кальция, а также схема установки. Для смеси вода — фенол добавкой 17% хлористого натрия достигают смещения азеотропной точки с 91 до 84% вес.% воды; это смещение можно использовать для разделения [40]. Большее обогащение, чем без добавки, получают также при насыщении смеси этиловый спирт — вода в области концентраций 15—70% нитратом калия [41].

Эти примеры показывают, что селективные методы разделения приобретают все возрастающее значение. Систематические исследования открывают новые области применения. Сочетание процесса ректификации с адсорбцией привело к разработке «адсорбционной ректификации». Фукс и Рот [42] исследовали влияние материала насадки при разделении смеси вода — уксусная кислота. При применении насадок с возрастающей пористостью, приведенных в табл. 55, установлено, что с увеличением удель-

*Таблица 55*

**Разделение смеси вода—уксусная кислота на насадках с различной пористостью**

| Насадка | Поверхность, $м^2/м^3$ | Состав дистиллата при концентрации в кубе 35 вес.% | | Расчетное число теоретических тарелок | Высота, эквивалентная теоретической тарелке, (ВЭТТ), *мм* |
|---|---|---|---|---|---|
| | | вес.% | мол.% | | |
| Седловидная насадка, 6 *мм* | 1150 | 3,80 | 1,17 | 15 | 180 |
| Насадка «F», ⌀ 6 *мм* | 20 000 | 0,06 | 0,018 | 81 | 33 |
| Деревянные кубики, 6 *мм* | 50 000 | 0,05 | 0,015 | 85 | 32 |
| Насадка «Ультра», ⌀ 6 *мм* | 77 000 | 0,007 | 0,0021 | 121 | 22 |

ной поверхности насадки достигается больший эффект разделения [43].

Лучший эффект разделения в данном случае обусловлен селективным адсорбционным действием материала насадки на один из компонентов (уксусную кислоту); при этом скорость стекания жидкости несколько уменьшена по сравнению с процессом, протекающим в обычных условиях.

Данные, приведенные в табл. 56, дают представление о величине поверхности для насадок и адсорбентов [44]. В последней графе приведены расчетные значения толщины слоя жидкости, если предположить равномерное орошение жидкостью в количестве 25 об.% по отношению к общему объему. Для активированного угля и силикагеля порядок величин соответствует мономолекулярным слоям.

*Таблица 56*

**Удельные поверхности насадок и адсорбентов**

| Тип насадки | Поверхность, $м^2/м^3$ | Толщина слоя смачивающей жидкости при орошении в количестве 25 об.% по отношению ко всему объему, μ |
|---|---|---|
| Кольца Рашига (фарфор) | | |
| 15 × 15 × 2 *мм* | 330 | 750 |
| Седловидная насадка (фарфор) | | |
| 15 *мм* | 450 | 550 |
| 6 *мм* | 1 150 | 220 |
| Кольца «Прим» (металлические) | | |
| 2 *мм* | 2 000 | 125 |
| Колонка с двойными трубками | | |
| $d$=1 *мм* | 2 000 | 125 |
| $d$=0,75 *мм* | 2 700 | 95 |
| «Брауншвейгские» спирали | | |
| 2 *мм* | 4 000 | 63 |
| Насадка Шумахера «Эролит FF» | | |
| 55—80 μ | ~20 000 | 13 |
| Сосновая древесина | ~50 000 | 5 |
| Насадка Шумахера «Эролит Ультра» | | |
| 18—30 μ | ~70 000 | 3,6 |
| зерна 5; 10—20 μ | ~100 000 | 2,5 |
| Активированный уголь } 0,1—0,2 μ<br>Силикагель } | $200—400 \cdot 10^6$ | ~8 Å |

Гессе и Чахотин [45] на основе адсорбционной перегонки разработали метод хроматографического адсорбционного анализа в газовой фазе. Смесь испаряют и вместе с инертным газом-носи-

телем, являющимся растворителем, пропускают через трубку, заполненную адсорбентом, где происходит хроматографическое разделение компонентов. На рис. 236 показан аппарат для количественных измерений, а на рис. 237— простой аппарат для препаративных работ.

Этим методом можно разделять, например, азеотропную смесь бензол — циклогексан на силикагеле в токе азота и углекислого

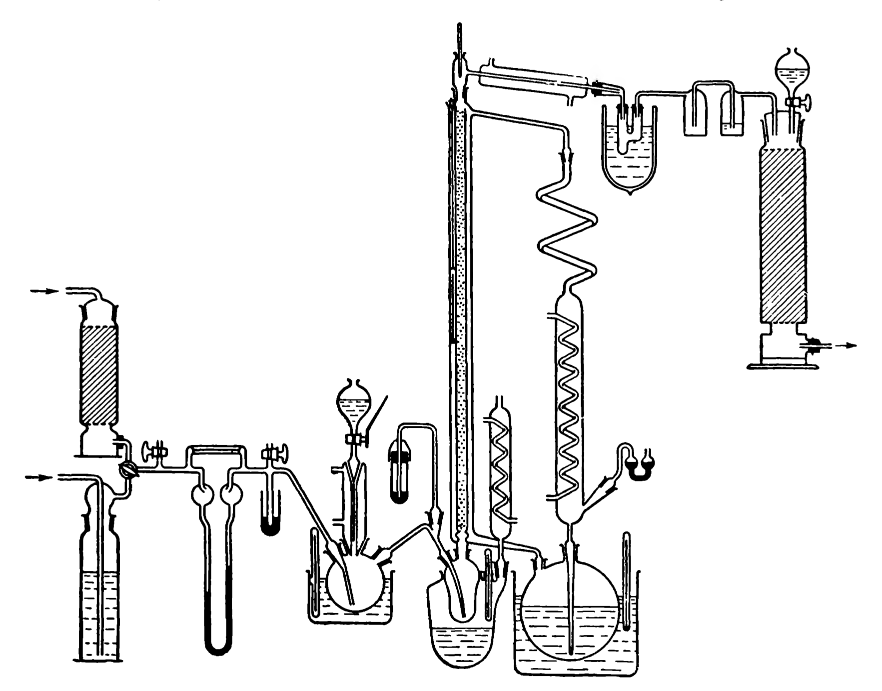


Рис. 236. Аппарат для количественных измерений при адсорбционной перегонке.

газа с последующим вытеснением водой (рис. 238). При этом получают 52% циклогексана и 45% бензола со степенью чистоты 99%. Начальная и конечная фракции были оптически прозрачны. Благодаря применению инертного газа молекулы разделяемой смеси в колонке будут иметь определенное направление движения. Они многократно адсорбируются и десорбируются. Вещество, адсорбируемое сильнее, будет задерживаться чаще и дольше, чем плохо адсорбируемое, и благодаря этому все больше и больше будет отставать. Одинаковые молекулы будут задерживаться в равной степени и поэтому останутся в одной зоне. Многократное повторение процессов адсорбции и вытеснения позволяет осуществлять разделение даже при незначительных отклонениях

в свойствах компонентов [45]. В последнее время этот метод широко применяют в газовой хроматографии.

В этой связи следует разграничить области применения ректификации и газовой хроматографии. Газовая хроматография или чаще всего применяемая в последнее время распределительная газовая хроматография (EVG)[1]), является наилучшей для аналитических целей и может во многих случаях заменять микроперегонку. Прежде всего, EVG часто может заменить низкотемпературную аналитическую ректификацию. Следует отметить, что

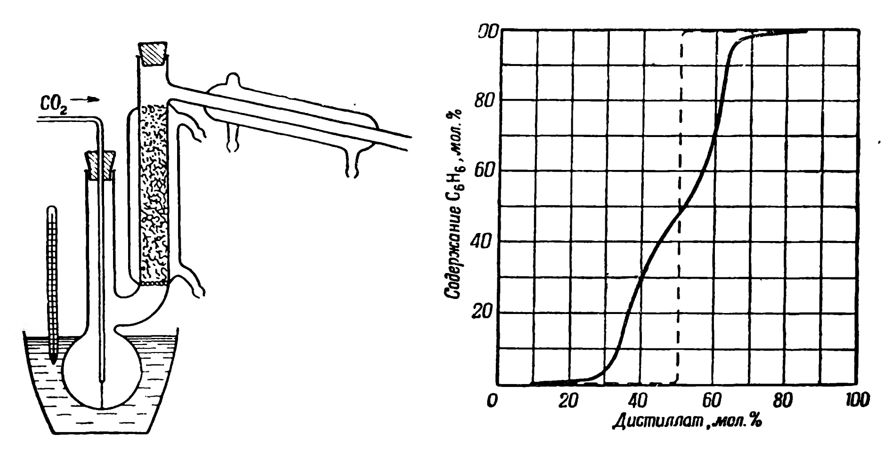



Рис. 237. Аппарат для препаративной адсорбционной перегонки.

Рис. 238. Разделение смеси циклогексан—бензол путем адсорбционной перегонки.

теплопроводящие ячейки в аппарате Подбильняка для низкотемпературной ректификации используются, как и в EVG, в качестве анализатора (см. стр. 457—458). До сих пор трудно предвидеть, в какой степени EVG может быть использована для препаративных целей. Для получения чистейших веществ в количестве от нескольких миллиграммов до нескольких граммов [48] уже созданы приборы Подбильняка. Кроме того, этот метод очень полезен при выборе добавки при экстрактивной ректификации (см. стр. 346). Недостаток EVG, как и многих физических аналитических методов, состоит в необходимости предварительной калибровки прибора с использованием чистейших веществ для того, чтобы делать количественные заключения по составу анализируемых проб. Чистейшие вещества получают главным образом ректификацией на высокоэффективных колонках.

Одна теоретическая тарелка при ректификации не идентична

[1]) EVG — Entwicklungs-Verteilungs-Gaschromatographie.— *Прим. перев.*

одной ступени разделения при EVG. Два принципиально различных метода разделения нельзя сравнивать на основе понятия теоретической тарелки. При ректификации имеет место противоток, который после большего или меньшего начального периода приводит к стационарному состоянию, чего нет при EVG. Для разделения одной и той же смеси требуется при ректификации в $\frac{\delta}{2}$ раз меньшее число теоретических тарелок, чем при использовании EVG. Например, при разделении смеси *п*-ксилол — *м*-ксилол при 75° ($\delta=0{,}03$) путем ректификации необходимо 620 теоретических тарелок при $v=\infty$, в то время как для такого же разделения методом EVG необходимо около 41 000 теоретических тарелок. Подобную аппаратуру в настоящее время создать пока еще невозможно [46]. Напротив, ректификационные колонки с 500—1000 теоретическими тарелками создать можно, как это подтверждает получение стабильных изотопов (см. главу 5.14). Этот пример наглядно показывает, что ректификация должна быть привлечена для целей наработки бóльших количеств эталонных веществ, необходимых для калибровки приборов EVG. Совместное использование обоих методов разделения для аналитических целей часто является оптимальным; так, во многих случаях применяют для EVG предварительное ректификационное разделение проб [47].

Кроме того, целесообразно контролировать степень чистоты фракций аналитической ректификации посредством газовой хроматографии. Для газового хроматографического анализа достаточна проба в количестве около 10 *μл* [48]. Для исследования получаемых при ректификации гомогенных азеотропов также применимы методы газовой хроматографии. Соответствующий метод рекомендует Хэскин с сотрудниками [49].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Badger W. L., McCabe W. L. (übersetzt von Kutzner K.), Elemente der Chemie-Ing.-Techn., Verlag von Julius Springer, Berlin (1932).
1a. Matz W., Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt/Main, 1949.
2. Lecat M., Tables azéotropiques, Azéotropes binaires orthobares, Brüssel (1949).
3. Stage H., Fette und Seifen, 55, 513—516 (1953).
4. Stage H., Erdöl und Kohle, 3, 478—490 (1950).
5. Швейц. пат. 253949 (1940), 1/XII 1948.
6. Герм. пат. 162 KL 12 r (1936), 3/XII 1951.
7. Tropsch, Z. angew. Chem., 37, 256 (1924).
8. Merkel H., Chemie-Ing.-Techn., 24, 511—512 (1952).
9. Pozzi, Escot, Bull. Soc. chim. France, 31, 932 (1904).
10. Pfeil E., Angew. Chem., 54, 161—184 (1941).
11 Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1947).

12. Thormann K., Chem. Fabrik, 13, 3—9 (1940).
13. von Weber U., in Gildemeister E. und Hoffmann Fr., Die ätherischen Öle, bearbeitet von Treibs W., Bd. I, Akademie-Verlag, Berlin, 1956.
14. Stuke B., Chemie-Ing.-Techn., 25, 133—136 (1953).
15. Coulson E. A., Herington E. F., J. Chem. Soc. (London), 597—607 (1947).
16. Kuhn W., Massini P., Helv. chim. Acta, 33, 737 (1950).
17. Swietoslawski W., Przemysl chem., 7, 363—370 (1951); Bull. Soc. Chim. Belg., 62, 10—20 (1953); Bull. Acad. Polon. d. Sc. Cl. III—Vol. I, Nos. 1—2 (1953).
18. Rose A., Rose E., Distillation, Interscience Publishers Inc., New York (1951).
19. Franck H. G., Angew. Chem., 63, 260—263 (1951).
20. Coulson E. A., Jones J. J., J. Soc. chem. Ind., 65, 163—175 (1946).
21. Mair B. J., Glasgow A. R., Rossini F. D., J. Res. nat. Bur. Standards, 27, 39 (1941).
22. Feldman J., Orchin M., пат. США 2583554 (1950), 29/I 1952.
23. Nutting H. S., Horsley L. H., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 19, 602—603 (1947).
24. Kortüm G., Buchholz-Meisenheimer H., Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer Verlag (1952).
25. Хорсли Л., Таблицы азеотропных смесей, Издатинлит, Москва (1951).
26. Ewell R. H., Harrison J. M., Berg L., Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944).
27. Horsley L. H., Analytic. Chem., 19, 603 (1947).
28. Meissner H. P., Greenfeld S. H., Ind. Eng. Chem., 40, 438—442 (1948).
29. Skolnik H., Ind. Eng. Chem., 40, 442 (1948).
30. Stage H., Erdöl und Kohle, 3, 478—490 (1950).
31. Scheibel E. G., Chem. Engr. Progr., 44, 927—931 (1948).
32. Гильдебранд Д. Г., Растворимость неэлектролитов, перев. с 2-го изд., ГОНТИ НКТП, Москва (1938).
33. Англ. пат. 613867, 3/XII 1948.
34. Пат. США 2549586 (1945), 17/IV 1951.
35. Пат. США 2610704 (1947), 16/IX, 1952, пат. США 2588063 (1947), ausgegeben 4/III 1952, пат. США 2371342 (1945), ausgegeben 13/III 1945.
36. Garwin L., Hutchison K. E., Ind. Eng. Chem., 42, 727 (1950).
37. Daubach E., Diplomarbeit, Marburg (1948).
38. Jost W., Chemie-Ing.-Techn., 23, 64 (1951).
39. Belck L., Chemie-Ing.-Techn., 23, 90—92 (1951).
40. Bogart M. J. P., Brunjes A. S., Chem. Eng. Progr., 44, 95 (1948).
41. Rieder R. M., Thompson A. R., Ind. Eng. Chem., 42, 379 (1950).
42. Fuchs O., Roth F. H., Die Chem. Fabrik, 11, 401—406 (1938).
43. Fuchs O., VDI-Beiheft Verfahrenstechnik, 5, 167 (1939).
44. Fuchs O., Chemie-Ing.-Techn., 23, 537—540 (1951).
45. Hesse G., Tschachotin B., Die Naturwissensch., 25/26, 387—392 (1942).
46. Röck H., Ausgewählte moderne Trennverfahren, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt/Main (1957).
47. Keulemanns A. I. M., Gaschromatographie, Verlag Reinhold, New York, Chapman & Hall, London (1957); Kaiser R., Gaschromatographie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig (1959); Schay G., Gaschromatographie, VEB Deutscher Verlag ver Wissenschaften, Berlin (1960).
48. Pollard F. H., Hardy C. J., Chem. and Ind., 527—528 (1956).
49. Haskin J. F. et al., Analytic. Chem., 30, 217—219 (1958).

# 7 МАТЕРИАЛЫ И АППАРАТУРА

Специальные устройства были рассмотрены выше в главах 1—6. В настоящей главе приведены новейшие детали и приборы, применяемые для осуществления различных процессов перегонки. Произведенный отбор из огромного количества принципиально тождественных конструкций подтверждает возможность проведения широкой стандартизации. Преимущества стандартизации проявляются как при использовании, так и при изготовлении дистилляционной аппаратуры. Само собою разумеется, что при этом необходимо предусмотреть возможность осуществления любых применяемых на практике процессов в оптимальных условиях (см. главу 3).

## 7.1 МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИОННОЙ АППАРАТУРЫ

В качестве материалов для изготовления дистилляционной аппаратуры используют главным образом стекло, а также металлы, фарфор и кварц. Металлы применяют в приборах для высокотемпературной перегонки и перегонки под давлением, когда прочность стекла становится недостаточной. Наиболее универсальными являются приборы из стали V2A[1]), которые могут быть использованы как для высокотемпературной перегонки и перегонки под давлением, так и для перегонки веществ, агрессивных в коррозионном отношении. Такие керамические материалы, как фарфор, применяют в тех случаях, когда металлы и стекло не могут быть использованы ввиду коррозии. Из кварца изготовляют главным образом приборы для перегонки воды и для высокотемпературной перегонки.

Стекло, применявшееся уже около 5000 лет назад в древнем Египте для изготовления как предметов домашнего обихода, так и приборов для алхимии, не потеряло своего первостепенного значения в лаборатории и по сей день. Широкое использование стекла обусловлено его ценными качествами, позволяющими

[1]) По составу близка к отечественной стали марки 1Х18Н9Т.— *Прим. перев.*

успешно применять этот материал при изготовлении аппаратуры для проведения химических и физико-химических процессов в лабораториях, а также в промышленности.

Прозрачность стекла дает возможность наблюдать за ходом процесса. Для процессов, протекающих в адиабатических условиях при температурах до 120°, рубашка из стекла, эвакуированная до $10^{-6}$ *мм* рт. ст., обеспечивает достаточную термоизоляцию. При более высоких температурах и в случае аппаратов бо̀льших размеров в качестве термоизоляционного материала используют стеклянную вату, оставляя смотровую полосу для визуального наблюдения (см. главу 7.7).

Важным преимуществом стекла является его высокая коррозионная стойкость. Благодаря этому целый ряд химических реакций и процессов разделения могут быть проведены лишь в аппаратуре и установках, изготовленных из стекла или керамических материалов. Широкому применению стекла при химических исследованиях способствуют высокая твердость и гладкость поверхности стеклянных изделий, предотвращающие загрязнение и обеспечивающие легкость очистки. Ценным свойством является также сравнительно небольшой коэффициент линейного расширения стекла. При переработке фармацевтических продуктов и получении дистиллированной и дважды дистиллированной воды в аппаратах из стекла особенно важна возможность получать продукты без запаха и вкуса, не содержащие примесей металлов.

Наиболее крупным недостатком стекла по сравнению с металлами является его хрупкость, а в ряде случаев также недостаточная устойчивость к резким изменениям температуры. Однако имеется возможность проводить специальный процесс охлаждения тугоплавкого стекла таким образом, чтобы возникающие внутренние напряжения повышали его сопротивление излому. Следует считать перспективным получение стекла с комплексом свойств, наиболее благоприятных для осуществления отдельных конкретных процессов. Вряд ли будет получено когда-либо идеальное стекло с универсальными свойствами, приближающееся к металлическим сплавам с точки зрения возможностей применения и обработки. В большинстве случаев следует идти на компромисс, однако при правильном выборе сорта стекла удается удовлетворить предъявляемые требования [1].

Было сочтено нецелесообразным приводить подробные физико-химические характеристики различных сортов стекла, так как испытания последних порой проводились в различных условиях. Подробные данные о свойствах различных видов стекла приведены Мёнхом [2], а также Айтелем с сотрудниками [3]. В более новой работе центральной лаборатории стекольной промышленности в Ильменау [4] приведена сравнительная характеристика

*Таблица 57*

**Свойства некоторых специальных сортов иенского стекла**

| Свойства | Приборное стекло № 20 | Стекло «Дюран» | Стекло «Разотерм» |
|---|---|---|---|
| *Физические свойства* | | | |
| Плотность (по DIN 1306), *г/см*$^3$ | 2,41 | 2,32 | 2,25 |
| Коэффициент линейного расширения ($\varkappa \cdot 10^{-7}$) при 20—100° | 46 | 38 | 33 |
| Предел текучести $Z_1$, °С | 775 | 776 | 795 |
| Температура трансформации $T_g$ (измерена статически), °С | 550 | 535 | 527 |
| Устойчивость при резком изменении температуры (Abschreckfestigkeit) ($\Delta t$), °С | 188 | 240 | 250 |
| Коэффициент теплопроводности ($\varkappa \cdot 10^{-5}$), *кал/°С·см·сек* | 279 | 261 | 267 |
| *Химические свойства* | | | |
| Гидролитическая стойкость (по DIN 12111), определенная ускоренным методом: выдерживают 1 час при температуре кипения, затем измеряют количество теряемой $Na_2O$, *мг* (на 2 *г* испытуемых стеклянных зерен) | 0,019 | 0,033 | 0,020 |
| Кислотостойкость (по DIN 12116), определяемая методом испытания поверхности: выдерживают в 20%-ном растворе HCl 3 часа при температуре кипения (около 108°), затем определяют потерю в весе, *мг*/100 *см*$^2$ | 0,2 | 0,5 | 0,4 |
| Стойкость в щелочной среде (по DIN 12122) методом испытания поверхности: в 1 н. растворе щелочи (0,5 н. $NaOH$+0,5 н. $Na_2CO_3$) выдерживают 3 часа при температуре кипения (около 100,5°), затем определяют потерю в весе, *мг*/100 *см*$^2$ | 80 | 144 | 112 |

*Характеристика прочности иенского стекла «Дюран»*

Прочность на растяжение, *кг/мм*$^2$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 10,5
Прочность на сжатие, *кг/мм*$^2$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 96
Прочность на изгиб, *кг/мм*$^2$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 6
Прочность на изгиб при ударной нагрузке (Schlagbiegfestigkeit), *см·кг/см*$^2$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 2,8
Модуль упругости, *кг/мм*$^2$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 6750
Твердость по Мартенсу, *г* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 60

констант стекла, фарфора, металлов и пластмасс. Кроме того, эта работа содержит превосходный обзор возможных областей использования стекла, а также характеристику различных видов стекловолокна и изделий из него.

Применение полупроизводственной аппаратуры из стекла в технике лабораторной ректификации описано в работе Ригера [5]. Свойства различных сортов иенского стекла, применяемого главным образом для изготовления лабораторных дистилляционных установок, приведены в табл. 57 [5]. Изделия, применяемые в сравнительно мягких температурных условиях, можно изготовлять также из тюрингских стекол и стекла марки AR. В случае применения специальных сортов стекла можно проводить перегонку в стеклянных приборах при давлениях до 4,3 *ат* [6]. Использование фарфора в лабораторной технике освещено в работе Каммеля [7].

## 7.2 СТАНДАРТНЫЕ И СБОРНЫЕ ПРИБОРЫ

Стандартизованные методы перегонки описаны в главе 3.1. На рис. 239 изображен дистилляционный прибор Энглера, модернизированный путем применения соединений на шлифах. При этом

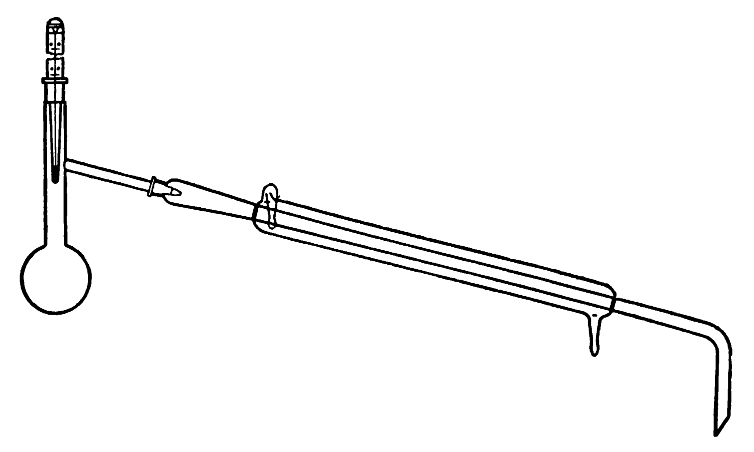


Рис. 239. Дистилляционный прибор Энглера со стандартным шлифом.

глубина погружения термометра и расположение капельницы в трубке для отвода дистиллата точно фиксированы. Прибор Энглера целесообразно применять для быстрых аналитических определений в производственных условиях, однако он не пригоден для более точных работ. Кроме того, прибор Энглера не

приспособлен для перегонки в вакууме, что приводит при работе с высококипящими веществами к частичному разложению смеси, искажающему получаемые результаты. При остаточных давлениях 10 *мм* рт. ст. и выше для обычных определений пределов выкипания применяют колбу Кляйзена (рис. 240) по DIN 12597. Измерение давления за приемником дистиллата может привести к заметным расхождениям. Для точных определений необходимо измерять давление и температуру перегонки по возможности в одной точке. При остаточных давлениях ниже 10 *мм* рт. ст. целесообразно с целью контроля измерять вакуум в месте, показанном пунктиром на рис. 240. Серьезным недостатком прибора

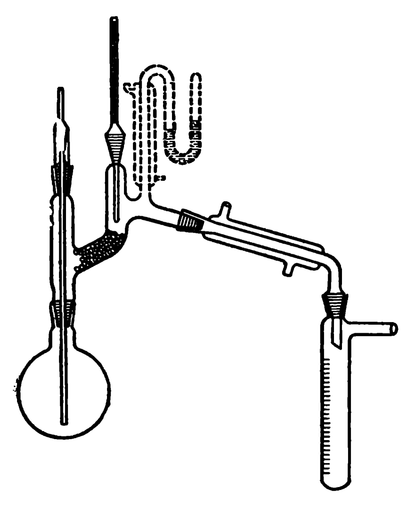


Рис. 240. Дистилляционный прибор с колбой Кляйзена для перегонки в вакууме.

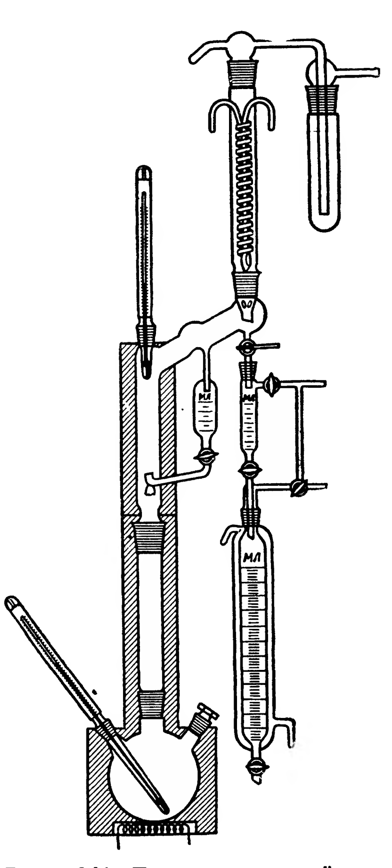



Рис 241. Дистилляционный прибор с насадочной колонкой, собранный из стандартных деталей.

Энглера и прибора с колбой Кляйзена является невозможность точного определения температуры начала перегонки. В приборе Энглера в соответствии с нормативами фиксируют температуру в момент отбора первой капли дистиллата после конденсатора. В приборе с колбой Кляйзена также имеет место во всех случаях попадание высококипящих компонентов в первую порцию дистиллата, что завышает измеряемую температуру начала перегонки.

Эти искажения особенно сильно проявляются при загрузке небольших количеств исследуемой смеси (до 100 *г*), что является обычным при аналитическом контроле в производственных условиях. Ввиду этого в последнее время все большее применение находят дистилляционные приборы (рис. 241) с загрузкой 200—500 *мл* исследуемой пробы, снабженные небольшой насадочной ректификационной колонкой. Подобное устройство позволяет точно определять начальную температуру отгонки, работая в первый период при бесконечном флегмовом числе. Воспроизводимости результатов перегонки в вакууме можно добиться, дополнив описанный прибор точными регуляторами давления, производительности колонки и флегмового числа (см. главу 8.3). Для осуществления полной отгонки исследуемой пробы применяют добавку вещества-вытеснителя с температурой кипения примерно на 50° выше конечной температуры дистилляции. В этом случае после окончания дистилляции в приборе остается только вытеснитель [8].

В лабораториях обычную дистилляцию применяют главным образом для регенерации растворителей и других жидкостей путем отделения их от различного рода примесей, а также для предварительного отделения большей части основного компонента смеси. Для этого необходима колба с приставкой и термометром на шлифе, а также устройства для конденсации паров, сбора дистиллата и присоединения вакуума. Во многих случаях полезно для защиты от уноса брызг снабдить колбу короткой (5—10 *см*) насадочной колонкой. На рис. 242 показаны различные возможности применения стандартных деталей [9].

Приставка *1* пригодна для дистилляции как низкокипящих, так и высококипящих веществ, в то время как перемычку *13* применяют главным образом при работе с высококипящими веществами, легко затвердевающими при охлаждении. При дистилляции высококипящих веществ обычно бывает достаточно воздушного охлаждения, ввиду чего в таких случаях используют детали *3* и *16*. Если при этом вещества затвердевают, то их можно легко расплавить с помощью горелки Бунзена или электрообмотки. В подобных случаях лучше применять, однако, конденсаторы *14* и *15*, охлаждаемые жидкостью из термостата и обеспечивающие возможность хорошей очистки их после окончания дистилляции. Особенно удобен винтовой конденсатор *14*, в котором деталь с винтовой поверхностью в случае необходимости очистки может быть извлечена через шлиф. При работе с низкокипящими веществами, требующими интенсивного охлаждения, холодильник Либиха (*5*) часто является недостаточным. Более интенсивными являются змеевиковый холодильник *6* и холодильник Димрота (*7*), позволяющие, кроме того, создавать установки, более компактные по высоте. Для работы в вакууме

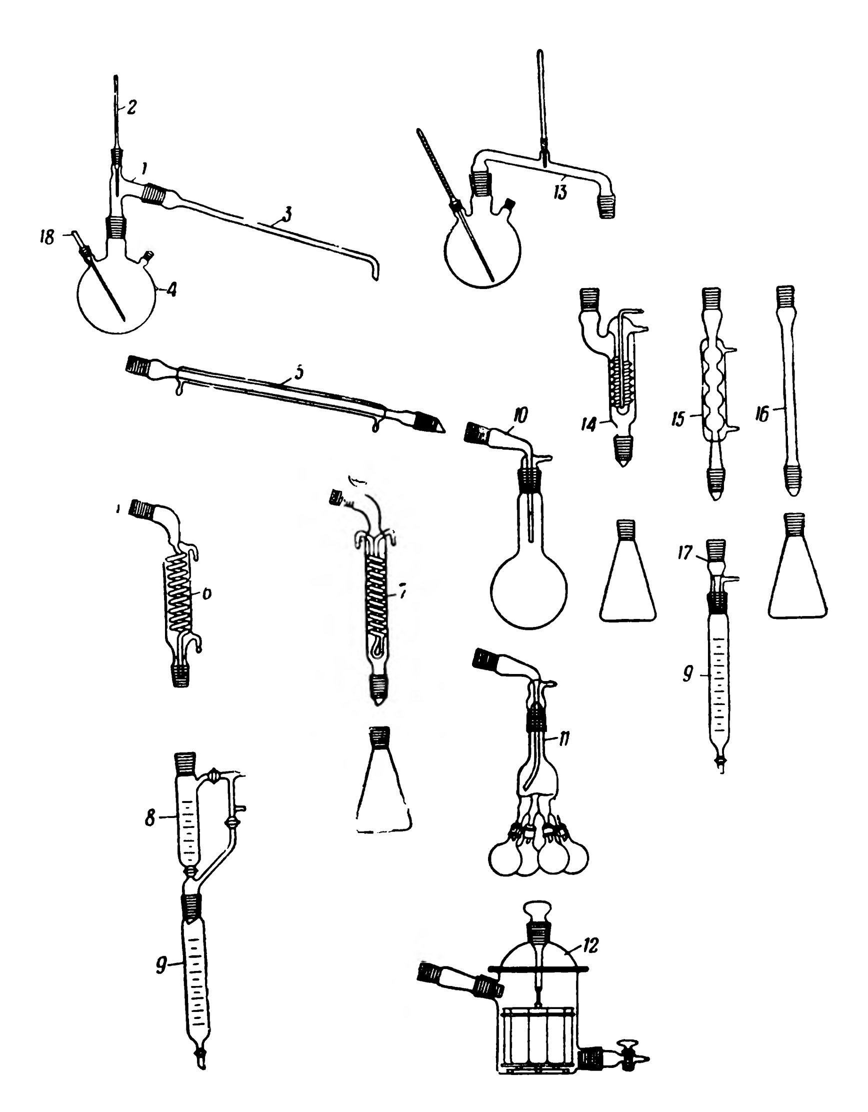



Рис. 242. Стандартные детали дистилляционных приборов.

непревзойденным является приемник Аншюца—Тиле (*8*), позволяющий отбирать любое число фракций без нарушения процесса дистилляции. Это устройство зарекомендовало себя наилучшим образом и при атмосферном давлении в тех случаях, когда процесс дистилляции сопровождается выделением газа. В качестве приемников дистиллата удобно применять градуированные цилиндрические бюретки *9*, позволяющие непрерывно контролировать количество отбираемого дистиллата. Следует также отметить форштосы *10* и *17*, применяемые в случаях, когда дистиллат не разделяют на отдельные фракции. Приемник Бредта (*11*) рассчитан на четыре фракции, а приемник Брюля (*12*) имеет семь пробирок размером 120×30 *мм*. В тех случаях, когда дистилляцию необходимо для улучшения кипения проводить с капилляром, через который проходит воздух или азот, применяют прибор Кляйзена (рис. 240) или же трехгорлую дистилляционную колбу, в которую на шлифе вводят капилляр *18* (рис. 242). Для сильно вспенивающихся веществ используют устройства Райтмайра (рис. 243*а*) или Фридрихса (рис. 243,*б*). При работе с низкокипящими и огнеопасными веществами наиболее надежным является приспособление Фридрихса (рис. 244). К трубке *1* можно присоединить шланг с выводом в атмосферу.

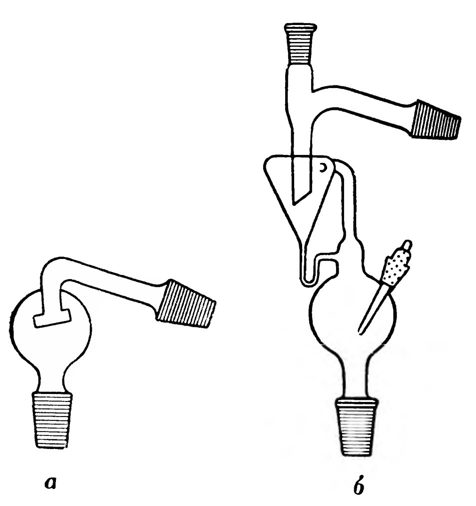



Рис. 243. Приспособления для дистилляции вспенивающихся жидкостей.
*а* — по Райтмайру; *б* — по Фридрихсу.

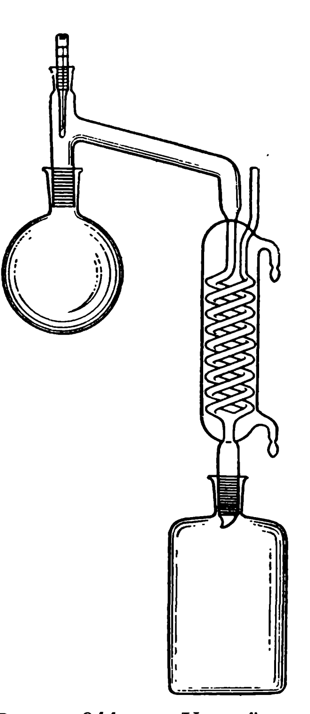


Рис. 244. Устройство Фридрихса для дистилляции огнеопасных веществ.

Установки для ректификации, описанные ниже, могут быть собраны из отдельных стандартизованных деталей таким же образом, как и дистилляционные приборы. При этом можно без особого труда собрать даже сложные установки непрерывного действия с двумя колонками [10, 11], снабженные различными приспособлениями (см. рис. 144 и 170). Комбинируя 32 стандартные детали, составляющие разработанные автором нормали «дестинорм», можно создавать не только многочисленные дистилляционные установки для отгонки, определения

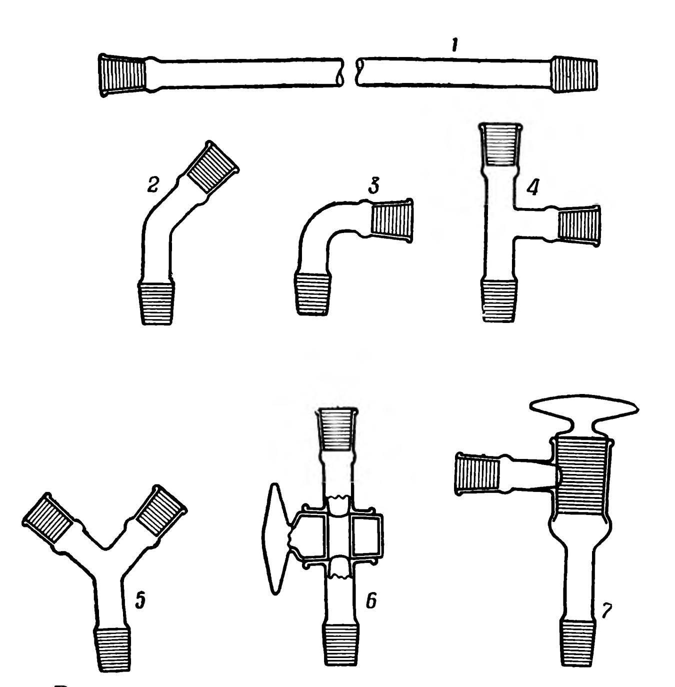



Рис. 245. Сборные детали для коммуникаций.

1 — соединительная трубка; 2 — колено (135°); 3 — колено (90°); 4 — Т-образный тройник; 5 — Y-образный тройник; 6 — двухходовой кран; 7 — угловой кран (90°).

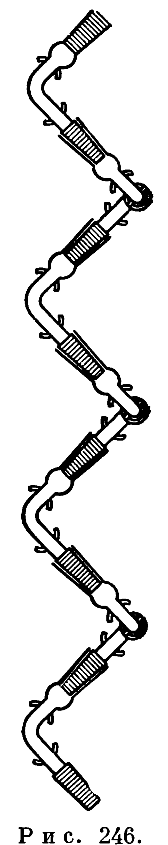


Рис. 246. «Цепочка» из шлифовых соединений по Фридрихсу.

упругости паров и равновесных данных пар — жидкость (см. рис. 31, 50, 64), но и различные более сложные установки для непрерывной ректификации при атмосферном давлении и в вакууме (см. рис. 224 и 225).

Для сборки коммуникаций можно применять прямые трубки *1* длиной 1—1,5 *м* со шлифами. При помощи колен *2* и *3*, а также

тройников *4* и *5* можно собрать любые коммуникации, включающие в случае необходимости краны *6* и *7* (рис. 245). Для обеспечения некоторой подвижности коммуникаций можно либо применять сферические шлифы (см. рис. 19), либо перед подключением к аппарату устраивать «цепочку» из шлифовых соединений по Фридрихсу (рис. 246), поворачивающихся в любом направлении. В тех случаях, когда из-за невозможности смещения по вертикали возникает необходимость демонтировать отдельные детали приборов в горизонтальном направлении, используют вспомогательные шлифовые соединения (рис. 247), в которых

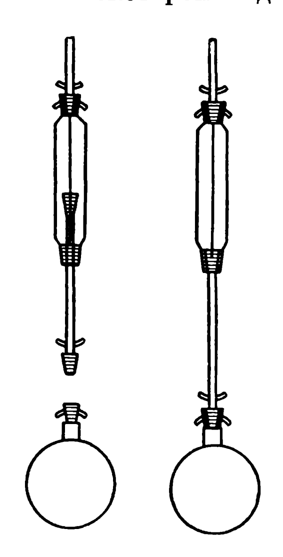


Рис. 247. Вспомогательное шлифовое соединение, обладающее свободой перемещения по вертикали.

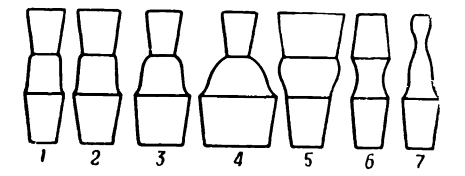



Рис. 248. Переходные соединения.
*1* — *4* — конус ≥ муфты; *5* — конус < муфты; *6* — конус с конусом; *7* — конус NS 14,5 с оттянутым концом для надевания каучука.

шлиф может быть смещен внутрь трубки. Шлифы различных размеров можно соединять с помощью переходов (рис. 248); размеры таких переходов, обычно имеющихся в продаже, приведены в табл. 58. Для стандартизации предусмотрены переходные соединения по проекту DIN 12257. Кроме того, стандартизованы и могут быть использованы переходы с двумя конусами (рис. 248,*6*) а также конус NS 14,5 с оттянутым концом для надевания каучука (рис. 248, *7*). Ниппель для надевания каучука должен быть изготовлен в соответствии с DIN 12215.

*Таблица 58*

**Переходные шлифовые соединения, имеющиеся в продаже**

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Муфта NS | 12,5 | 14,5 | 14,5 | 24 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| Конус NS | 14,5 | 14,5 | 29 | 29 | 24 | 29 | 34,5 | 45 | 55 |
| Муфта NS | 29 | 29 | 29 | 29 | | | | | |
| Конус NS | 60 | 70 | 85 | 100 | | | | | |

## 7.3 РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОНКИ

Физические процессы массо- и теплопередачи в колонке протекают на границе раздела жидкой и паровой фаз (см. главу 4.1). Таким образом, колонка должна обеспечить осуществление этих процессов при противоточном движении взаимодействующих фаз, для чего необходима возможно бо́льшая поверхность соприкосновения при условии, что задержка в колонке не превышает допустимой (глава 4.105). Оптимальная конструкция колонки характеризуется минимальными значениями ВЭТТ и величины задержки. Ввиду чрезвычайно большого числа самых разнообразных конструкций целесообразно охарактеризовать основные типы колонок, которые можно подразделить на следующие группы:

а) безнасадочные колонки, (глава 7.31),

б) насадочные колонки (глава 7.32),

в) тарельчатые колонки (глава 7.33),

г) колонки с неподвижными массообменными устройствами (вставками) (глава 7.34),

д) колонки с вращающимися массообменными устройствами (роторные) (глава 7.35).

### 7.31 Безнасадочные колонки

Характерной особенностью безнасадочных колонок являются малая задержка и небольшой перепад давления, что обусловливает их применение для микроперегонки (глава 5.11), высокотемпературной ректификации (глава 5.32) и вакуумной ректификации (глава 5.41). В колонках этого типа массообмен происходит между паром, поднимающимся в свободном сечении, и жидкостью, стекающей в виде пленки по стенкам. Ректификационный объем может представлять собой а) прямую или спиральную трубку, б) трубку с развитой поверхностью или в) кольцевую щель.

Подобные колонки благодаря малому сопротивлению обладают сравнительно высокой производительностью, однако их эффективность, особенно при больших нагрузках, невелика из-за ограниченной поверхности массообмена. В настоящее время гладкостенные вертикальные трубки диаметром 20—50 *мм* редко применяют в качестве ректификационных колонок; чаще их используют для отделения брызг при дистилляции. ВЭТТ менее 10 *см* удается получить в подобных колонках лишь при малых нагрузках (ниже 30 *мл/час*). Разделяющую способность этих колонок пытались повысить путем увеличения поверхности стенки. Так, эффективность колонок Вюрца и Юнга выше, однако задержка в них также возрастает. Характеристика различных безнасадочных колонок приведена в табл. 59.

Для увеличения поверхности массообмена применяют наплавку стеклянного порошка [12], а также горизонтальные или

*Таблица 59*

**Сравнительная характеристика безнасадочных колонок**

| Тип колонки | Диаметр, *мм* | Длина ректифицирующей части, *мм* | Нагрузка, *мл/час* | ВЭТТ, *см* | Задержка, отнесенная к ВЭТТ, *мл* | Ссылка на литературу к главе 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Полая вертикальная трубка | 30 | 1000 | | 25 | | 12 |
| Стеклянная трубка с наплавленным стеклянным порошком | 7 | 500 | | 12,5 | | 12 |
| Колонка с елочным дефлегматором | 12 | 460 | 54 | 5,4 | | 13 |
| | | | 96 | 7,1 | 0,46 | |
| | | | 294 | 7,7 | 0,62 | |
| | | | 540 | 7,7 | 0,68 | |
| | 24 | 460 | 120 | 10,2 | 1,3 | |
| | | | 240 | 12,1 | | |
| | | | 510 | 11,5 | 1,8 | |
| Колонка Янцена | 4—6 | | 50—200 | 4 —6 | 0,2—0,6 | 14 |

наклонные наколы на стекле, как, например, в известной колонке с елочным дефлегматором. Наклонный накол на стекле (рис. 249) служит также для возврата флегмы, стекающей по стенкам, к центральной оси колонки. Колонку с елочным дефлегматором применяют для несложных процессов ректификации, при которых необходимо обеспечить минимальную задержку в колонке, например при микродистилляции или же при высокотемпературной ректификации смол и других высококипящих веществ, которые необходимо разделить в вакууме с отгонкой около 98% от количества загрузки [13]. В аналогичных случаях используют также змеевиковую трубчатую колонку Янцена (рис. 250), которая изготовляется со змеевиками длиной 3 и 6 *м* и характеризуется задержкой 0,2—0,6 *мл*/ВЭТТ [14]. Для подобной колонки при испытании ее на смеси четыреххлористый углерод — бензол автор получил следующие данные:

Предел захлебывания, *мл/час* . . . . . . . . . 900

Задержка, отнесенная к ВЭТТ, *мл* . . . . . 0,4 (при нагрузке 50 *мл/час*)

ВЭТТ, *см*

при нагрузке 50 *мл/час* . . . . . 4,3

» » 90 » . . . . . 5,4

» » 190 » . . . . . 5,6

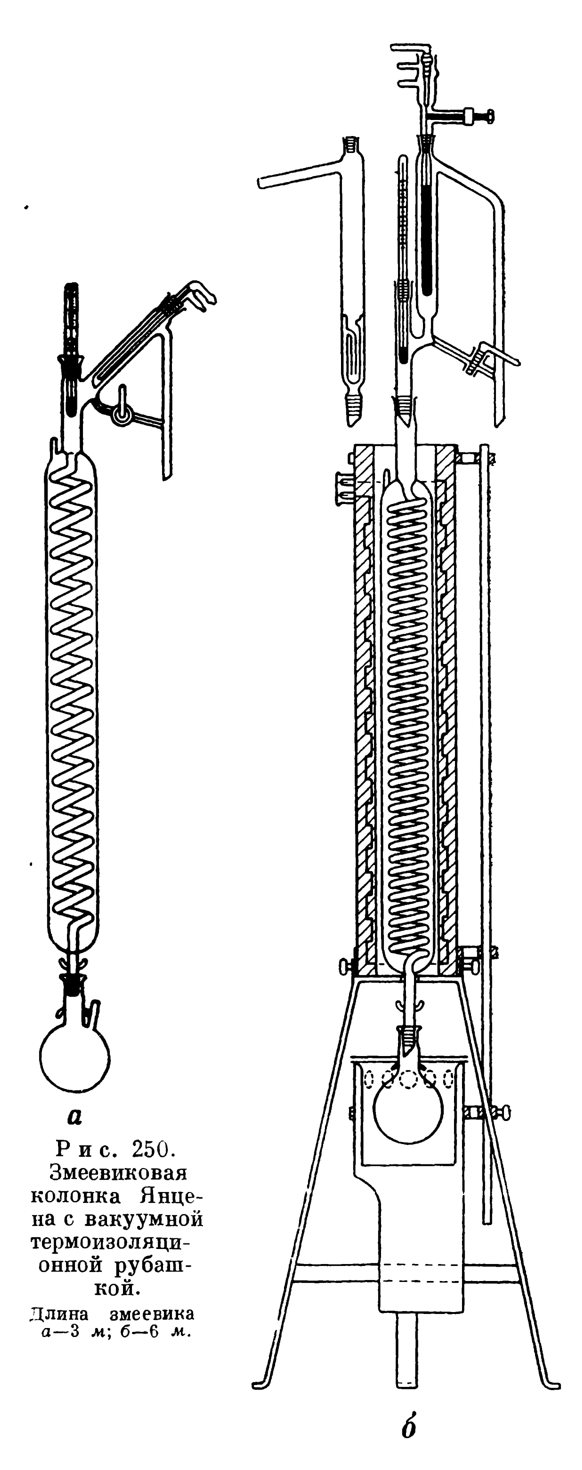



Рис. 249. Колонка с елочным дефлегматором и воздушным термоизоляционным кожухом.

Рис. 250. Змеевиковая колонка Янцена с вакуумной термоизоляционной рубашкой.

Длина змеевика *а*—3 *м*; *б*—6 *м*.

Испытанная автором колонка Янцена имела змеевик диаметром 50 *мм*, шагом 12 *мм* и длиной 6 *м*, изготовленный из трубки диаметром 6 *мм*.

Колонку с елочным дефлегматором обычно изготовляют со съемным термоизоляционным кожухом, колонку Янцена — с эвакуированной рубашкой. Для всех безнасадочных колонок важно, чтобы в процессе ректификации температура стенки всегда оставалась ниже температуры стекающей флегмы, так как иначе нарушается равномерное смачивание стенки и образование на ней пленки жидкости. Для всех безнасадочных колонок характерно увеличение разделяющей способности при уменьшении нагрузки.

Однако производительность колонок этого типа можно увеличить, соединив отдельные трубки небольшого диаметра в многотрубчатый аппарат. Подобную колонну запатентовал Фенске [15] еще в 1936 г.

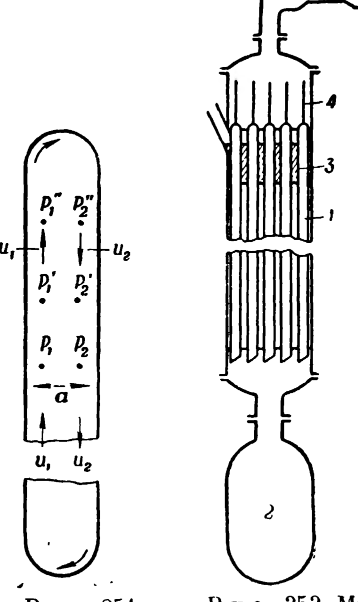



Рис. 251. Принцип повышения разделяющей способности при ректификации по схеме, разработанной Куном.

Рис. 252. Многотрубчатая колонна Куна.

Так, например, ВЭТТ для вертикальной трубки диаметром 0,6 *см* при нагрузке 10 *мл/час* составляет 1,73 *см* [16]. Трубка указанного диаметра высотой 1 *м* будет обладать при этом сопротивлением 2,7 *мм* рт. ст. при динамической задержке всего 0,4 *мл*. Исходя из этого, Кун [17] разработал новый принцип повышения разделяющей способности при ректификации (рис. 251). Этот принцип основан на многократном увеличении эффекта разделения, имеющего место в поперечном сечении трубки (вектор $a$) в стационарных условиях проведения процесса, путем создания продольного потока, изменяющего свое направление на концах трубки (векторы $u_1$ и $u_2$). Для обеспечения высокой эффективности скорость паров в трубке должна быть возможно ниже, а флегмовое число — возможно выше. Чтобы получить при этом удовлетворительную производительность, необходимо, как уже указывалось выше, соединить большое число трубок малого диаметра в параллельный пучок (рис. 252). При этом оказалось целе-

сообразным образовывать флегму непосредственно в отдельных трубках с помощью общего термостата *3* и отбирать дистиллят из верхнего конца трубок при помощи перегретых капилляров *4*.

Производительность подобной колонны в виде пучка из 100 параллельных трубок диаметром 0,4 *см* и длиной 2 *м* в зависимости от исходного и конечного состава разделяемой смеси и разности температур кипения компонентов приведена в табл. 60 по данным

*Таблица 60*

**Производительность колонны Куна, состоящей из 100 трубок диаметром 0,4 *см* и длиной 2 *м***

| Разница температур кипения, °C | Исходная и конечная концентрации $x_B \rightarrow x_E$, мол.% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 40 ⟶ 60 | 10 ⟶ 90 | 10 ⟶ 99 | 50 ⟶ 90 | 1 ⟶ 99 |
| 0,1 | 30 *г/сутки* | — | — | — | — |
| 0,31 | 300 *г/сутки* | 5 *г/сутки* | 2,9 *г/сутки* | 22 *г/сутки* | 0,2 *г/сутки* |
| 1,0 | 3 *кг/сутки* | 50 *г/сутки* | 29,0 *г/сутки* | 220 *г/сутки* | 2,0 *г/сутки* |
| 3,1 | 30 *кг/сутки* | 500 *г/сутки* | 290,0 *г/сутки* | 2,2 *кг/сутки* | 20,0 *г/сутки* |
| 10,0 | 300 *кг/сутки* | 5 *кг/сутки* | 2,9 *кг/сутки* | 22,0 *кг/сутки* | 220,0 *г/сутки* |

Куна с сотрудниками [17]. При расчетах молекулярный вес компонентов принимали равным 100, а температуру кипения—около 90°. Другая колонна, имевшая 61 трубку диаметром 0,2 *см* и полезной высотой 1,5 *м*, была использована для разделения изотопов $C^{12}$ и $C^{13}$; при этом разность температур кипения составила всего 0,03°. Число теоретических тарелок в этом случае определяют путем анализа продуктов на масс-спектрометре (см. главу 5.14). В трубке диаметром 0,2 *см* и длиной 2 *м* удерживается около 0,5 *г* жидкости [17]. Метод, предложенный Куном, дает хорошие результаты также при разделении таких близкокипящих изомеров, как ксилолы (рис. 253) или изомерные амиловые спирты. Колонну Куна можно с успехом применять при всех процессах разделения, которые требуют более 100 теоретических тарелок, так как эта колонна обладает исключительно малым значением ВЭТТ.

Кун разработал предложенный им новый метод ректификации в результате многочисленных расчетов [18, 53], основным выводом из которых явился принцип многократного увеличения

эффекта разделения. В основу теоретических вычислений была положена колонка с кольцевым поперечным сечением, образованным двумя концентрическими трубками (рис. 254). Подобные колонки называют щелевыми (см. рис. 139). Теорию этих колонок разрабатывал также Вестгавер [19], Доннел и Кеннеди [20] и в последнее время Янцен и Викхорст [21], проводя сравнение с колонками, имеющими насадку Стедмана и насадку из проволочных спиралей. Как видно из рис. 255, при производительности 100 *мл/час* и менее щелевая колонка превосходит

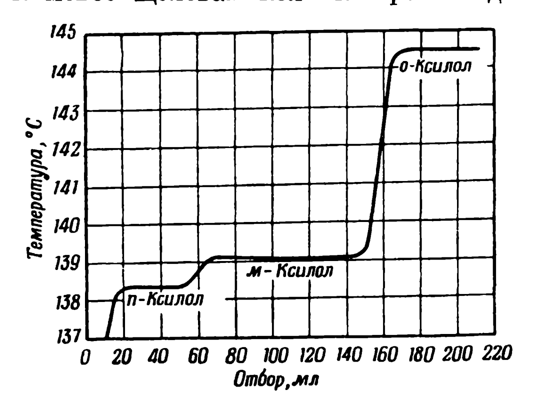



Рис. 253. Разделение изомеров ксилола на колонне Куна высотой 0,8 *м*.

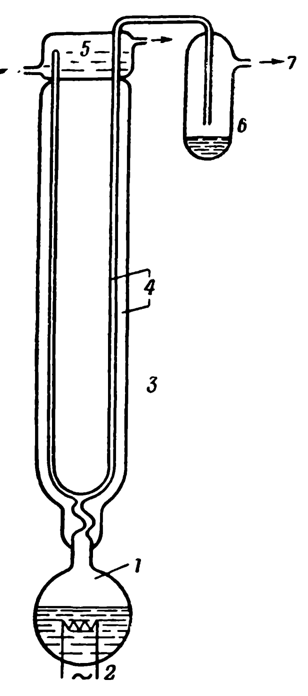



Рис. 254. Щелевая колонка Куна.

*1* — испаритель; *2* — электрообогрев; *3* — вакуумная рубашка; *4* — концентрические трубки; *5* — конденсатор; *6* — охлаждаемый сборник дистиллата; *7* — линия присоединения вакуума.

по эффективности обе вышеуказанные колонки с испытанными насадками. Сопротивление щелевых колонок можно рассчитать по следующей формуле [21]:

$$p_1 - p_2 = \frac{3y_1 lQ}{2ba^2}, \qquad (192)$$

где $p_1 - p_2$ — потеря напора (*дин/см*$^2$), $y_1$ — вязкость пара (*пуазы*), $l$ — длина щели (*см*), $Q$ — расход пара (в 1 сек.) при давлении $\frac{p_1+p_2}{2}$ (*см*$^3$*/сек*), $b$ — длина средней окружности щели (*см*), $a$ — половина ширины щели (*см*).

Гидравлическое сопротивление щелевой колонки в сравнимых условиях на порядок меньше, чем у колонок с вышеуказанными насадками (рис. 256).

Доннел и Кеннеди [20] указывали, что на щелевых колонках можно достигать ВЭТТ порядка 0,5—0,6 *см* при соблюдении следующих условий:

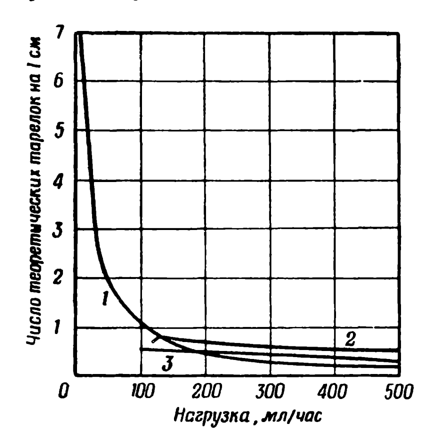



Рис. 255. Зависимость числа теоретических тарелок[1]) от производительности колонок [21].

1 — щелевая колонка (⌀ 2,5 *см*, ширина щели 0,4 *см*); 2 — колонка (⌀ 2,5 *см*) с насадкой Стедмана; 3 — колонка (⌀ 2,4 *см*) с насадкой из проволочных спиралей 4×4 *мм*.

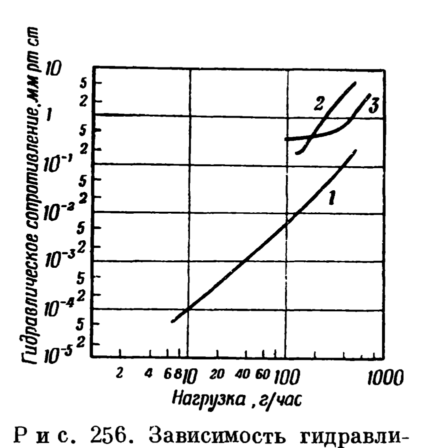



Рис. 256. Зависимость гидравлического сопротивления от производительности колонок при атмосферном давлении в расчете на 50 теоретических тарелок [21].

1 — щелевая колонка; 2 — колонка с насадкой Стедмана; 3 — колонка с насадкой из проволочных спиралей 4×4 *мм*.

1) ширина щели должна быть одинаковой по всей высоте колонки (следует применять калиброванные трубки);

2) необходимо обеспечить равномерное смачивание стенок (достигается путем травления стенки по спирали);

3) процесс в колонке должен быть адиабатическим (обеспечивают хорошей термоизоляцией и регулировкой обогрева кожуха);

4) необходимо поддерживать постоянную производительность колонки (устанавливают с помощью автоматического регулирования скорости паров).

Указанные условия были соблюдены в щелевой колонке Янцена и Викхорста (рис. 257). Данные о влиянии изменения производительности колонки приведены в табл. 61.

При условии обеспечения соответствующей автоматизации щелевые колонки, так же как и трубчатые колонки Куна, могут быть использованы для микроректификации и ректификации

---

[1]) Число теоретических тарелок на 1 *см* соответствует 1/ВЭТТ.—*Прим. ред.*

в вакууме. Этот тип колонок может быть также с успехом использован для процессов разделения изотопов (см. главу 5.14), требующих большого числа теоретических тарелок.

## 7.32 Насадочные колонки

Насадочная колонка состоит из трубки, в которую засыпают насадку (см. главу 4.102). Насадку помещают на решетки раз-

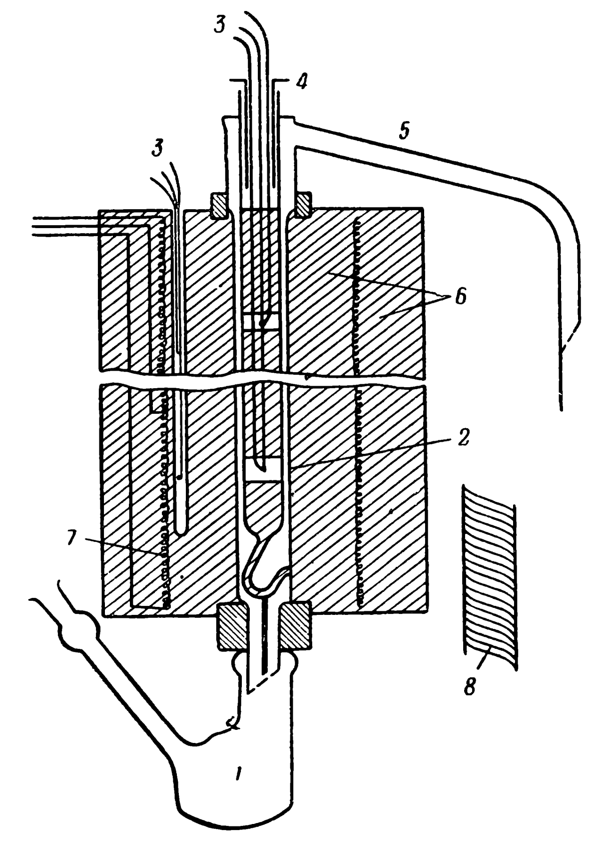



Рис. 257. Щелевая колонка Янцена и Викхорста

1 — испаритель; 2 — кольцевая щель; 3 — термопара; 4 —холодильник (из меди); 5 — воздушный конденсатор; 6 — корковая крошка; 7 — электрообогрев; 8 — спиральные протравленные полосы на поверхностях обеих трубок, образующих щель.

личной формы (рис. 258) или же на впаянные перфорированные воронки, как это имеет место в серии ректификационных колонок по Штаге и в нормализованной серии ректификационных коло-

*Таблица 61*

**Показатели работы щелевой колонки в зависимости от ее производительности [21]**

Размеры колонки: ширина щели $2a=0,2$ *см*,
длина щели=30 *см*.

Условия ректификации: испытуемое вещество—метиловый эфир миристиновой кислоты,
флегмовое число=50,
давление в конденсаторе—очень низкое

| Показатели | Плотность орошения, *г/см·час* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,97 | 1,35 | 1,93 | 2,90 | 4,82 | 9,65 |
| Предельное давление, *мм* рт. ст. | 0,40 | 0,48 | 0,58 | 0,72 | 0,94 | 1,35 |
| Предельная температура, °C | 101 | 103 | 106 | 111 | 114 | 120 |
| Продолжительность ректификации, часы | 49 | 39 | 30 | 22 | 16 | 10 |
| Число теоретических тарелок | 212 | 206 | 179 | 137 | 79 | 46 |

нок автора (рис. 259). Обычно вначале засыпают слой более крупной насадки, на который помещают основную насадку, размеры которой определяют из следующего соотношения:

$$\frac{\text{Внутренний диаметр колонки}}{\text{Диаметр насадки}} \geqslant 10.$$

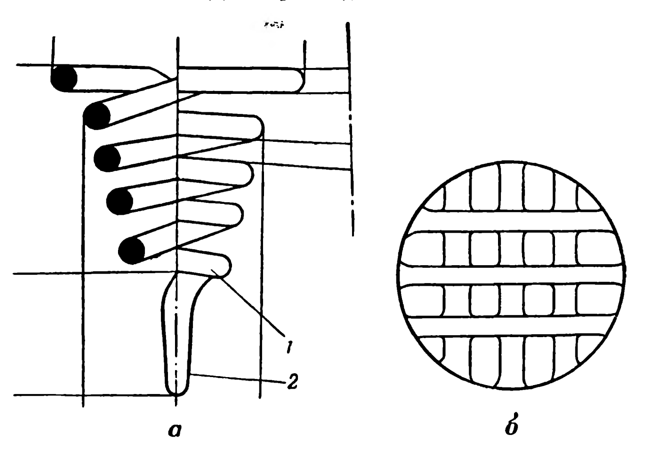



Рис. 258. Решетки для насадки.
*а* — спираль; *б* — плоская решетка.
*1* — стеклянный стержень; *2* — капельница.

Чтобы избежать растекания жидкости к стенкам (см. главу 4.8), необходимо периодически собирать флегму и вновь пере-

распределять ее с возвратом к центру колонки. Гроссе-Ётрингхаус [22] пытался достичь этого применением кольцевых вмятин глубиной 2 *мм* на расстоянии по вертикали 30 *мм* (рис. 260). Лучше подразделять колонку на отдельные царги и распределять флегму после каждой из царг (см. главу 4.102). При ректификации веществ, растворяющих жиры, а также при высокотемпературной ректификации нецелесообразно применять стандартные шлифы. В этих случаях автором были успешно использованы цельные колонки с впаянными перфорированными воронками, нижний конец которых постепенно сужался по направлению сверху вниз (рис. 261).

Диаметр насадочной колонки выбирают в зависимости от требуемой производительности (см. главу 4.11). Для лабораторной ректификации применяют обычно колонки диаметром 10—50 *мм*;

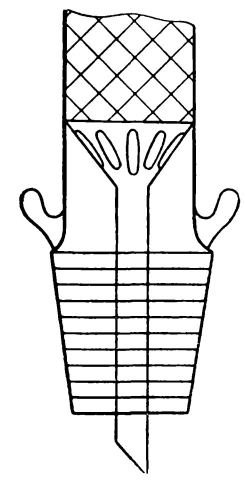


Рис. 259. Перфорированная воронка, поддерживающая насадку.

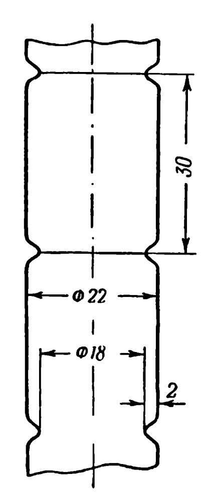



Рис. 260. Колонка Гроссе-Ётрингхауса с кольцевыми вмятинами.

Размеры даны в миллиметрах.

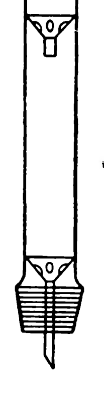
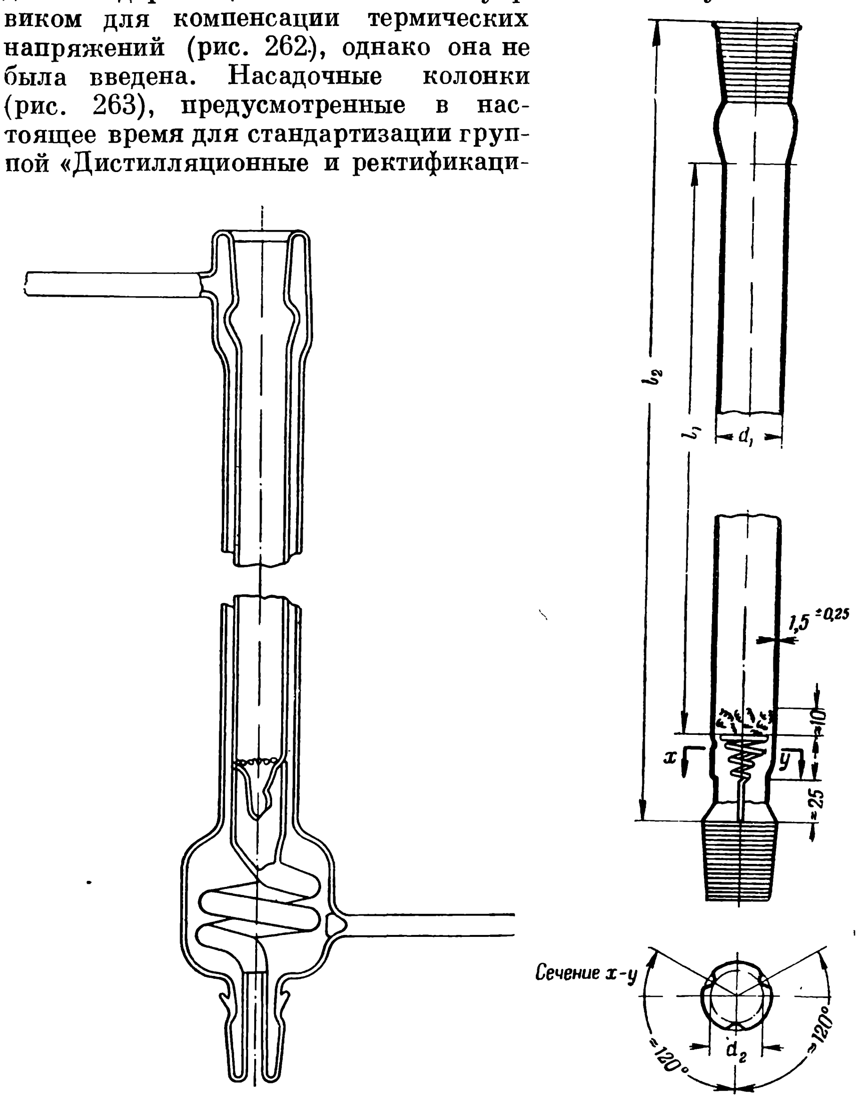


Рис. 261. Цельнопаянные колонки по нормалям «дестинорм» с впаянными перфорированными воронками.

колонки диаметром от 50 до 200 *мм* относятся к полупроизводственным. Было сделано много попыток стандартизовать насадочные колонки. Перед второй мировой войной Подкомитету

по стандартизации дистилляционной аппаратуры была предложена для стандартизации колонка с эвакуированным кожухом и змеевиком для компенсации термических напряжений (рис. 262), однако она не была введена. Насадочные колонки (рис. 263), предусмотренные в настоящее время для стандартизации группой «Дистилляционные и ректификаци-




Р и с. 262. Стандартная колонка.

Р и с. 263. Насадочная колонка, предложенная для стандартизации.

онные приборы» в Подкомитете по стандартизации лабораторных приборов, имеют размеры, приведенные в табл. 62.

*Таблица 62*

**Размеры насадочной колонки, предусмотренной для стандартизации**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Внутренний диаметр колонки $d_1$, *мм* | 25 | | 35 | |
| Допустимые отклонения от $d_1$, *мм* | | | | |
| для аналитических работ | | | $\pm 1$ | |
| для исследований | | | $\pm 0{,}5$ | |
| Высота ректифицирующей части (от решетки до верхнего уровня насадки) $l_1$, *мм* | 500 | 1000 | 500 | 1000 |
| Максимальная монтажная высота (от нижнего обреза конуса до верхнего обреза муфты) $l_2$, *мм* | 630 | 1130 | 630 | 1130 |
| Диаметр в сечении $x-y$ ($d_2$), *мм* | $19 \pm 1$ | | $29 \pm 1$ | |

Высота ректифицирующей части равна 500 и 1000 *мм* для обеспечения сравнимости результатов испытания различных типов насадки. В зависимости от цели разделения (т. е. необходимого числа теоретических тарелок) применяют колонки, составленные из нескольких царг. При сравнительной ректификации, дублирующей промышленный процесс, эффективность разделяющей части колонки точно определена, поэтому может оказаться необходимой высота колонки, не совпадающая со стандартизованной.

## 7.33 Тарельчатые колонки

В отличие от насадочных колонок, широко применяемых в лабораториях, тарельчатые колонки используют пока лишь для специальных процессов разделения, что обусловлено их относительно высокой стоимостью. Так, например, тарельчатые колонки применяют при однотипных работах в случаях необходимости получать дистиллат высокой чистоты, а также при сравнительной ректификации, воспроизводящей процесс в производственной тарельчатой колонне. Колонки с ситчатыми тарелками хорошо зарекомендовали себя также при аналитических работах при атмосферном давлении.

По своей конструкции тарелки подразделяют на фонтанирующие (Sprudelboden), колпачковые и ситчатые[1]). Эти тарелки применяют главным образом для ректификации при атмосферном давлении вследствие их относительно большого гидравлического

[1]) Как эти, так и ряд других тарелок принципиально сходной конструкции (провальные и др.) в советской литературе принято называть барботажными.— *Прим. ред.*

сопротивления проходу паров, которое значительно превышает гидравлическое сопротивление колонок других типов. Принцип действия тарельчатых колонок состоит в барботаже пара через жидкость на каждой тарелке, на которой поддерживают определенный уровень жидкости. Флегма перетекает с верхней тарелки на нижнюю по переливным трубкам, расположенным внутри или снаружи колонки (см. главу 4.7).

Колонка с фонтанирующими тарелками Кизома [23] изображена на рис. 264. Жидкость находится в ванне *1*, флегма стекает

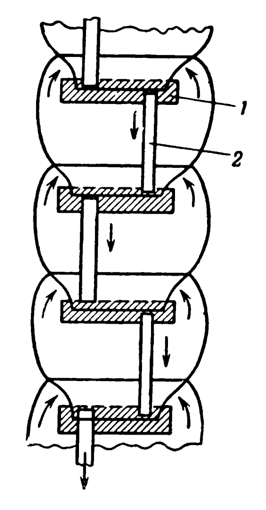



Рис. 264. Фонтанирующие тарелки Кизома.

*1* — ванна с жидкостью; *2* — переточная трубка

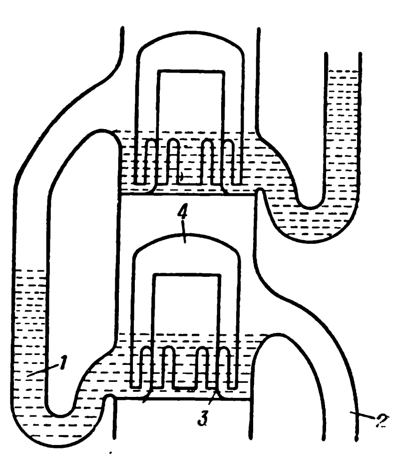
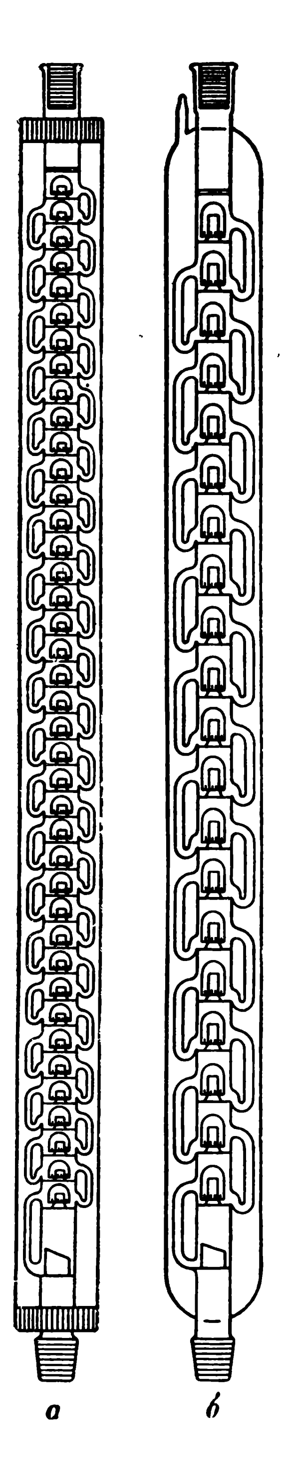



Рис. 265. Колпачковая тарелка Бруна.

*1* — трубка для подвода флегмы; *2* — трубка для отвода флегмы; *3* — паровой штуцер; *4* — колпачок с прорезями

по трубкам *2*. Во всех колонках с фонтанирующими и колпачковыми тарелками пар при входе в слой жидкости меняет направление движения с последующим прохождением через слой жидкости в виде пузырьков различного размера. Колонки Кизома применяются редко ввиду относительно низкой эффективности их тарелок. Колпачковые же колонки Бруна [24] нашли значительно большее распространение (рис. 265). По своей конструкции они близки к промышленным колпачковым колоннам, однако их недостаток состоит в том, что переточные трубки для флегмы расположены вне колонки и это может вызвать излишнее переохлаждение флегмы. Указанный недостаток пытаются устранить с помощью кожуха с воздушной термоизоляцией или же с помощью вакуумной рубашки (рис. 266). Трубки для подвода (*1*) и для отвода (*2*)



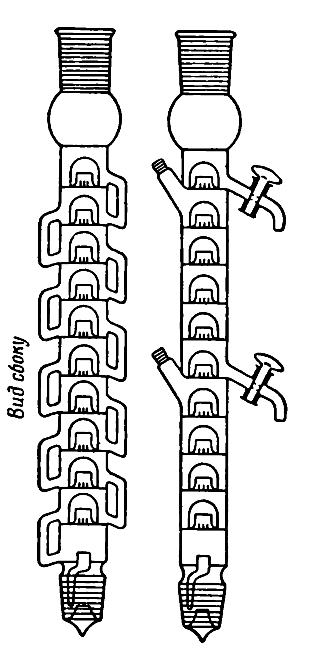




Рис. 267. Царга колонки с колпачковыми тарелками, снабженная пробоотборными кранами и стандартными шлифами для термометров.

Рис. 266. Тарельчатая колонка Бруна.

*а* — с 40 реальными тарелками и съемным воздушно-изоляционным кожухом. *б* — с 20 реальными тарелками и вакуумной рубашкой.

флегмы расположены таким образом, что на тарелках образуется слой жидкости около 10 *мм*. На паровой штуцер *3* свободно насажен колпачок *4*, который снабжен прорезями для раздробления потока паров на пузырьки возможно меньших размеров.

Колонки Бруна изготовляют с 20—60 тарелками. Для модельных испытаний выпускаются также отдельные царги с 5—10 реальными тарелками, в которых каждую третью или пятую тарелку снабжают пробоотборным краном и стандартным шлифом для термометра, служащего для измерения температуры (рис. 267). Переточную трубку на нижней тарелке обычно снабжают гидрозатвором с целью предотвращения подвисания флегмы.

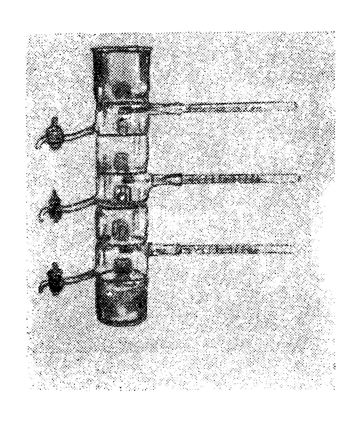


Рис. 268. Колпачковая колонка Креля с внутренними переточными трубками (Народное стекольное предприятие, Штютцербах, Тюрингия).

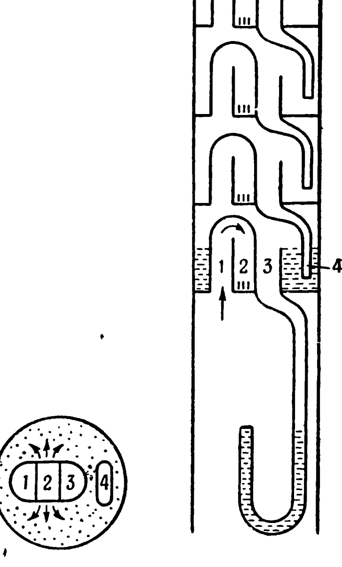



Рис. 269. Многокамерная колонка Клейна, Штаге и Шульце.

Полностью аналогична промышленным колоннам колпачковая колонка Креля (рис. 268) с внутренними переточными трубками. Она выпускается диаметром 50—70 *мм* и хорошо себя зарекомендовала при сравнительных разгонках, воспроизводящих процесс в промышленных колоннах. Колонку Креля можно снабдить пробоотборными кранами и шлифами для термометров. Адиабатичность процесса обеспечивается с помощью разъемного обогреваемого кожуха.

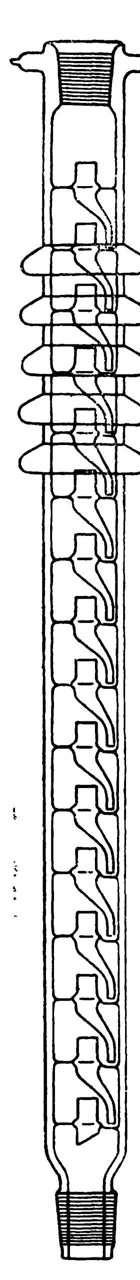
Многокамерная колонка Клейна, Штаге и Шульце (рис. 269) также имеет внутренние переточные трубки [25]. Распределение пара на тарелках достигается с помощью отверстий, расположенных по окружности, через которые пар выходит в виде мелких пузырьков, обеспечивающих хорошее перемешивание жидкости на тарелке. Недавно Штаге разработал колпачковую колонку диаметром 80 *мм* с тарелками, снабженными брызгоотбойниками. Эта колонка обладает высокой производительностью, хорошо организованным движением жидкости и высокой эффективностью.

Ситчатые колонки имеют перфорированные тарелки, на которых противодавлением поднимающихся паров поддерживается невысокий уровень жидкости. Для них существует минимально допустимая нагрузка, ниже которой жидкость проваливается вниз через отверстия в тарелке. Этот тип колонок лучше всего зарекомендовал себя при аналитической ректификации легкокипящих углеводородов. У ситчатых колонок Олдершоу — Гроля [26, 27] отверстия диаметром 0,75—1,0 *мм* расположены по окружности на горизонтальных пластинчатых тарелках (рис. 270). Флегма перетекает на нижележащую тарелку по трубке, расположенной в центре тарелки (о гидравлическом сопротивлении колонок этого типа см. главу 4.11, табл. 33). Ситчатые тарелки Зигварта [12] имеют внешний переток флегмы (рис. 271) и снабжены углублениями, на вертикальных стенках которых по окружности расположены отверстия.

Принципиально общим для всех тарельчатых колонн является требование, чтобы расстояние между тарелками практически исключало унос жидкости. При слишком близком расположении тарелок поток пара уносит частицы жидкости на вышележащую тарелку, что существенно снижает коэффициент полезного действия тарелок. По сравнению с колонками других типов, недостатком тарельчатых колонок являются высокое гидравлическое сопротивление проходу паров и значительная задержка. Торман [14] приводит следующую характеристику тарельчатых колонок:

| | |
|---|---|
| Минимальный диаметр, *мм* . . . . . . . . . . . . . . . . . | 18—20 |
| Наиболее распространенный диаметр, *мм* . . . . . . . . . . . | 25—50 |
| Расстояние между тарелками, *мм* . . . . . . . . . . . . . . | 20—40 |
| ВЭТТ, *см* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3—6 |
| Удельная нагрузка, *мл/см²·час* . . . . . . . . . . . . . . | 100—350 |
| Скорость паров в расчете на полное сечение колонки, *см/сек* | 10—30 |
| Задержка, соответствующая одной реальной тарелке, *мл* . . . | 1—3 |
| Задержка, отнесенная к ВЭТТ, *мл* . . . . . . . . . . . . . | 1,5—5 |
| Потеря напора на одной реальной тарелке, *мм* рт. ст. . . . . | 0,75—1,85 |

Характеристика описанных выше тарельчатых колонок (по данным Штаге [25]) приведена в табл. 63. Штаге отмечает, что





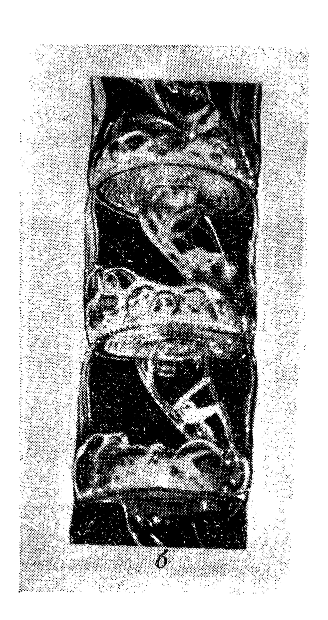




Рис. 270. Колонка Олдершоу—Гроля с ситчатыми тарелками.

*а* — эвакуированный кожух с кольцевыми компенсаторами. *б* — вид тарелок в процессе работы.

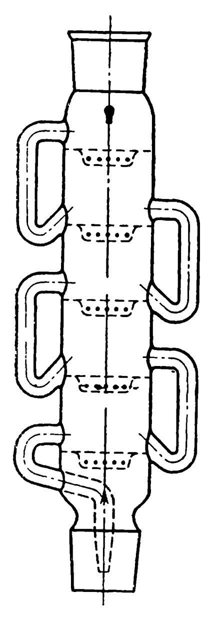


Рис. 271. Колонка Зигварта с ситчатыми тарелками (Иенский стекольный завод «Шотт», Майнц).

*Таблица 63*

**Характеристики тарельчатых колонок различного типа**

| Тип колонки | Расстояние между тарелками, *мм* | Диаметр колонки, *мм* | Количество жидкости на тарелке, *мл* | к. п. д. тарелки, % |
|---|---|---|---|---|
| По Кизому | 23—25 | Около 33 | 1,0 | 50 |
| По Бруну | 20 и 40 | 25 | 0,7 и 1,4 | 70—100 |
| По Клейну с сотрудниками | 16 | 18 | 0,2—0,3 | 49—54 |
| По Олдершоу—Гролю | 25 | 25 | Около 1—2 | 80—90 |
| По Зигварту | 65 | 50 | Около 7,5 | 100—110 |

указанные величины коэффициентов полезного действия тарелок для различных колонок дают лишь приблизительное представление о ВЭТТ для каждой из колонок, так как коэффициенты полезного действия тарелок в различных случаях определяли, пользуясь разными методиками, что не позволяет непосредственно сравнивать полученные результаты.

## 7.34 Колонки с неподвижными массообменными устройствами (вставками)

В отличие от насадочных колонок, заполненных беспорядочно насыпанной насадкой, и тарельчатых колонок с тарелками, жестко связанными с корпусом, к колонкам с неподвижными массообменными устройствами относят колонки со свободно вставленными элементами[1]). При этом различают следующие виды колонок:

а) со стеклянной спиралью;

б) со спиралью из проволочной сетки;

в) со вставленной проволочной спиралью;

г) с насадкой Стедмана и с наклонными орошаемыми пластинками.

Прототипом колонки Видмера со стеклянной спиралью [28] является колонка с гидрозатвором и концентрическими трубками, которую разработал Голодец [29]. Этот же принцип использован в колонке Кёппеля. Основной недостаток таких колонок состоит в том, что в них не выдерживается принцип противотока [25], ввиду чего они не могут быть рекомендованы для использования (рис. 272). Колонку Дафтона со спиралью переменного шага, в которой шаг спирали постепенно уменьшается

[1]) В советской литературе подобные колонки называют колонками с регулярной насадкой.— *Прим. ред.*

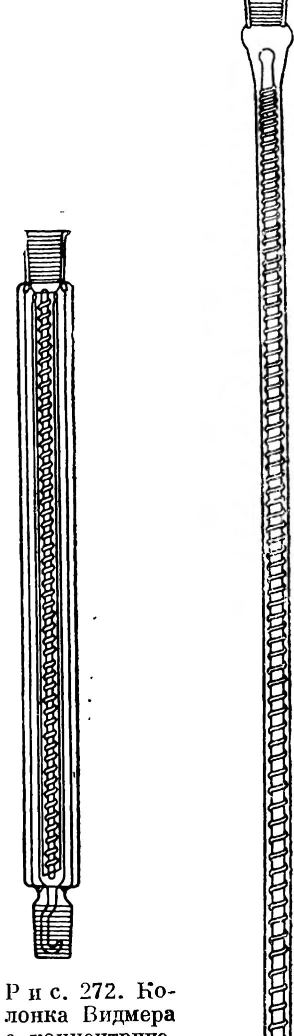


Рис. 272. Колонка Видмера с концентрическими трубками и стеклянной спиралью.

Рис. 273. Колонка Дафтона со спиралью переменного шага.

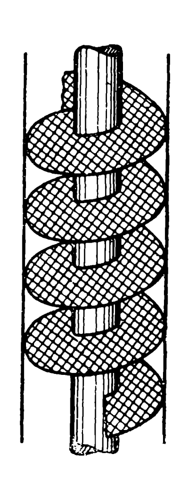


Рис. 274. Колонка Леки и Эвела со спиралью из проволочной сетки.

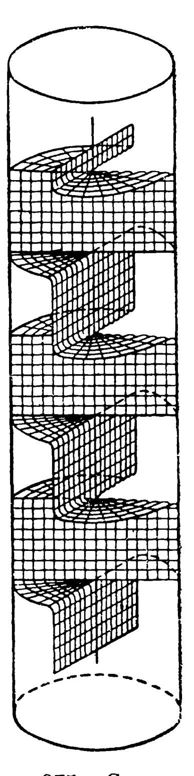


Рис. 275. Спиральная насадка Бауэра и Кука из проволочной сетки.

по направлению снизу вверх (рис. 273), целесообразно применять лишь в тех случаях, когда необходимо обеспечить малую величину задержки при относительно небольшой разделяющей способности. ВЭТТ для этих колонок обычно превышает 10 *см*.

Значительно более эффективной является колонка Леки и Эвела со спиралью из проволочной сетки [30]. В этой колонке лента из проволочной сетки намотана винтообразно на стеклянный стержень (рис. 274). ВЭТТ находится в пределах 1—5 *см* при задержке около 0,5 *мл* на одну теоретическую тарелку. Достаточно сложный процесс изготовления подобных вставок описан Столкапом с сотрудниками [31]. Значительно более простой является спиральная вставка из проволочной сетки по Бауэру и Куку [32], которую изготовляют диаметром около 5 *мм*. Проволочную сетку 50 меш из монель-металла сгибают под углом 90° таким образом, что она образует находящиеся друг над другом вертикальные плоскости и горизонтальные плоскости в виде открытых сегментов (рис. 275). Такую спираль лучше всего вставлять в колонку, изготовленную из калиброванной трубки, втягивая ее внутрь с помощью привязанной медной проволоки после предварительного смачивания внутренних стенок маслом. Масло затем удаляют промывкой растворителем, а медную проволоку растворяют в концентрированной азотной кислоте. Характеристика колонок этого типа приведена в табл. 64.

*Таблица 64*

**Характеристика колонки Бауэра и Кука со спиралью из проволочной сетки**

Диаметр колонки = 5 *мм*
Высота колонки = 430 *мм*
Эталонная смесь: *н*-гептан — метилциклогексан

| Нагрузка, *мл/час* | ВЭТТ, *см* | Задержка на 1 теоретическую тарелку, *мл* |
|---|---|---|
| 38,5 | 1,88 | 0,045 |
| 63,0 | 2,28 | |
| 84,0 | 2,54 | |
| 110,0 | 2,79 | 0,066 |

Необходимо особо отметить очень малую задержку. Гидравлическое сопротивление этих колонок также относительно невелико, что делает целесообразным их применение для ректификации в вакууме при остаточных давлениях до 1 *мм* рт. ст. и загрузках 6—15 *мл*.

Сложнее по изготовлению, однако более эффективной является колонка Подбильняка с проволочной спиралью [33]. Проволочную спираль укладывают винтообразно между внутренним стержнем и корпусом колонки; проволочная спираль, известная как насадка «Хэли-грид», должна возможно более плотно прилегать к стенкам колонки, чтобы избежать стекания жидкости по стенке (рис. 276). Насадку «Хэли-грид» изготовляют диаметром 8—30 *мм* из проволоки толщиной 0,25 *мм*, оставляя зазор между витками до 0,25 *мм*. Характеристика этих колонок приведена в табл. 65. Другим видоизменением этой насадки являются сектора, свернутые из проволоки и тесно насаженные на стержень. Высокая эффективность этих колонок обусловлена образованием пленки жидкости между проволочными витками за счет капиллярных сил.

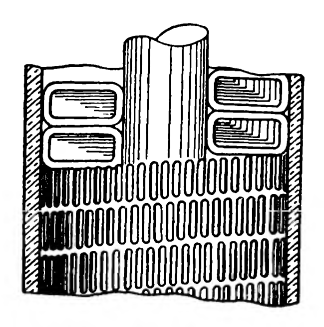


Рис. 276. Колонка Подбильняка с проволочной спиралью (насадка «Хэли-грид»).

Исключительно низкие значения ВЭТТ даже при сравнительно больших нагрузках делают колонки Подбильняка особенно

*Таблица 65*

**Характеристика колонок Подбильняка с насадкой «Хэли-грид»**

| Диаметр, *мм* | Нагрузка, *мл/час* | ВЭТТ, *см* | Задержка на 1 теоретическую тарелку, *мл* |
|---|---|---|---|
| 11,0 | 200 | 0,9 | 0,07 |
| | 245 | 1,14 | |
| | 315 | 1,4 | |
| | 375 | 1,64 | Предел захлебывания |
| 25,0 | 500 | 1,0 | 0,33 |
| | 1000 | 1,25 | 0,53 |
| | 1500 | 1,58 | 0,76 |
| | 2000 | 1,90 | 1,07 |

ценными для аналитической ректификации. Эти колонки, наряду со щелевыми и многотрубчатыми колонками, являются наиболее эффективными.

Насадка Стедмана [34], состоящая из конусов, изготовленных из проволочной сетки (рис. 277,*а*), также характеризуется небольшой задержкой и обладает высокой эффективностью и пропускной способностью. Однако и здесь трудно добиться правильного расположения конусов, исключающего растекание жидкости к стенкам. Отверстия *1* смещены одно по отношению к другому. При изготовлении колонки необходимо пользоваться калиброванными трубками. Кох и Ван-Рей [35] предложили упрощенную насадку Стедмана, которая состоит из шаровых элементов и придает насадке эластичность (рис. 277,*б*). Отбортованный пружинящий рант плотно прижимается к стенке колонки, благодаря чему можно использовать трубки с отклонениями размеров по диаметру на 0,5—1 *мм*. Несмотря на это, ВЭТТ для модифицированной насадки Стедмана практически не отличается от ВЭТТ для насадки Стедмана с коническими элементами, что установлено на эталонной смеси *н*-гептан — метилциклогексан (табл. 66).

*Таблица 66*

**Характеристика колонки с насадкой Стедмана и с модифицированной насадкой Стедмана (по Коху и Ван-Рею)**

Диаметр колонки = 25 *мм*
Высота слоя насадки = 1 *м*

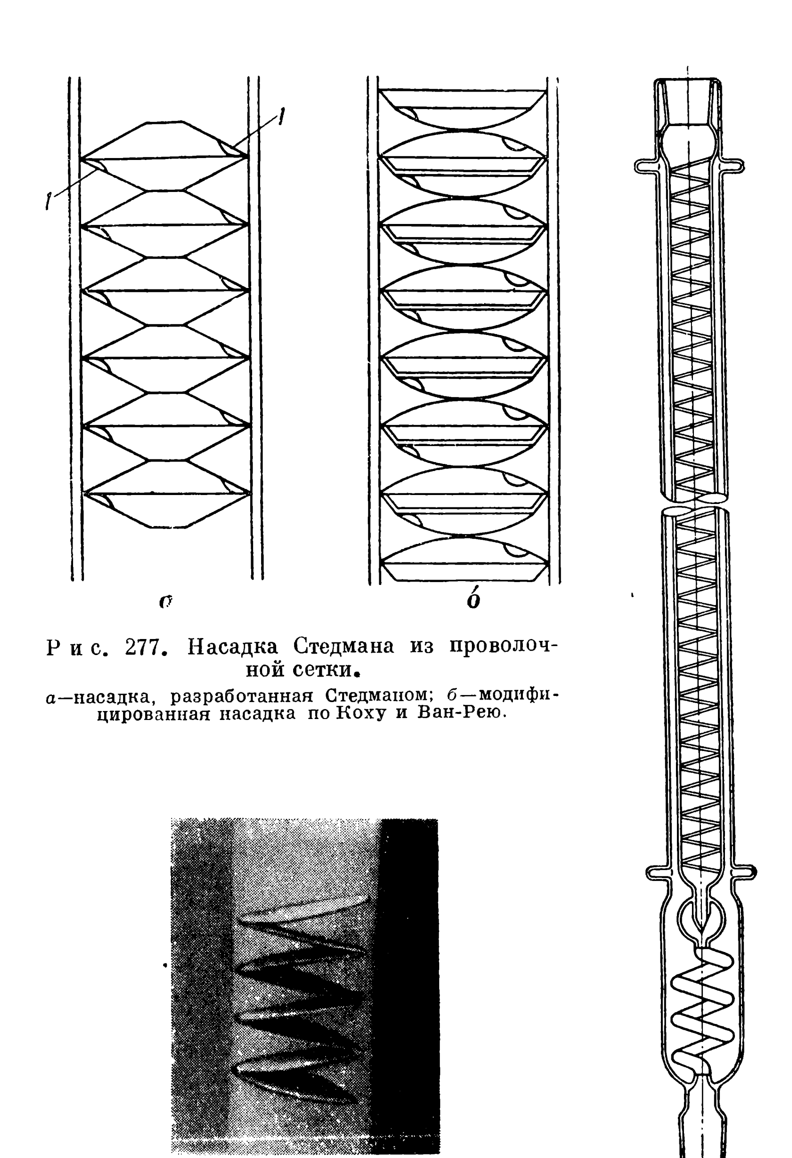
| Тип насадки | Нагрузка, *мл/см²·час* | Флегмовое число | ВЭТТ, *см* |
|---|---|---|---|
| Насадка Стедмана | 30 | ∞ | 1,25 |
| | 100 | | 1,96 |
| | 200 | | 2,42 |
| | 220 | | 2,54 |
| Модифицированная насадка Стедмана (по Коху и Ван-Рею) | 25 | 40 | 1,43 |
| | 50 | 100 | 1,59 |
| | 120 | 100 | 2,35 |

Задержка при нагрузках 190—500 *мл/см²·час* составляет 0,2—0,75 *мл* на 1 теоретическую тарелку.

По Брэгу [36] число теоретических тарелок для насадки Стедмана диаметром 10—3300 *мм* можно рассчитать по следующей формуле:

$$n_s = 9{,}2 + \frac{31}{R \cdot 0{,}27} + \frac{5{,}04}{R \cdot 0{,}9}\,, \qquad (193)$$

где $n_s$ — число теоретических тарелок на 1 *м* высоты слоя насадки,




Р и с. 277. Насадка Стедмана из проволочной сетки.

*а*—насадка, разработанная Стедманом; *б*—модифицированная насадка по Коху и Ван-Рею.

Р и с. 278. Пленочная колонка с наклонной листовой насадкой (Эрнст Хааге, Мюльгейм—Рур).

*R* — количество орошения, возвращаемое в колонну при рабочей температуре (*л/час*).

Еще более простой является пленочная колонка с наклонной листовой насадкой [37]. Расположенные зигзагообразно друг над другом элементы насадки (листы) овальной формы изготовлены из нержавеющей проволочной сетки (сталь V 4A). Отверстия для прохода паров смещены одно относительно другого (рис. 278). Колонки с подобной насадкой изготовляют диаметром 15, 30 и 50 *мм*; они характеризуются показателями, приведенными в табл. 67.

*Таблица 67*

**Характеристика пленочной колонки с наклонной листовой насадкой**

| Диаметр, *мм* | Число наклонных элементов (листов) | Величина орошения, *мл/час* | ВЭТТ, *см* | Задержка на 1 теоретическую тарелку, *мл* |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 230 | 250 | 1,82 | 0,4 |
| 30 | 115 | 400 | 2,40 | 0,83 |

## 7.35 Колонки с вращающимися массообменными устройствами (роторные)

Роторные колонки известны с 1925 г. [38]. В последних работах Иоста с сотрудниками [39] вновь рассматривается вопрос о том, обладают ли роторные колонки существенными преимуществами по сравнению с тарельчатыми, насадочными и другими типами колонок.

Разработка роторных колонок была вызвана необходимостью повысить разделяющую способность без увеличения задержки и гидравлического сопротивления проходу паров. Подобные высокоэффективные колонки особенно необходимы для микроректификационных работ с загрузкой 1—5 *г*.

По конструктивным особенностям роторные колонки можно подразделить на следующие группы (см. главу 5.11):

1) колонки с вращающейся лентой (плоская, спиральная или крестовидная металлическая лента) (рис. 279);

2) колонки с вращающимся цилиндром; ширина щели между внутренним вращающимся цилиндром и неподвижным цилиндрическим корпусом составляет 1—2 *мм* (рис. 280);

3) колонки с конденсатором, вращающимся внутри цилиндрического корпуса с обогреваемыми стенками (рис. 281);

4) колонки с вращающимися и неподвижными пластинами или конусами (рис. 282);

5) ректификаторы со спиральным ротором (рис. 283).

Первая роторная колонка с вращающимися и неподвижными наклонными пластинами (рис. 282) была разработана Майерсом и Джонсом [38] и была предназначена для лабораторных работ. Юри и Гафмэн [40] сконструировали колонну диаметром 15 *см* и высотой 10,7 *м*, основанную на том же принципе и применявшуюся для обогащения изотопа кислорода $O^{18}$; эффективность этой колонны составляла 500 теоретических тарелок. Лезесне и Лохте [41], введя узкую вращающуюся металли-

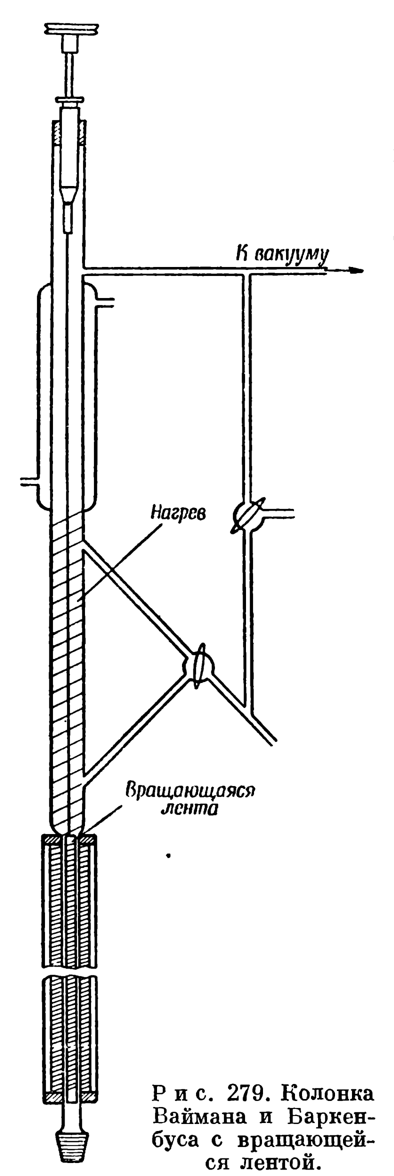



Рис. 279. Колонка Ваймана и Баркенбуса с вращающейся лентой.

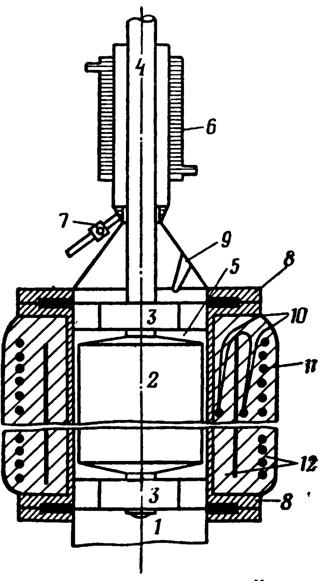



Рис. 280. Колонка Йоста с вращающимся цилиндром.

*1* — куб; *2* — ротор; *3* — шарикоподшипник; *4* — вал для передачи вращения; *5* — кольцевой зазор; *6* — охлаждающая рубашка; *7* — отбор дистиллата; *8* — уплотняющий фланец; *9* — карман термопары; *10* — дифференциальная термопара; *11* — компенсационный обогрев; *12* — термоизоляция.

ческую ленту в лабораторную колонку, создали первую модель колонок этого типа, которая впоследствии была улучшена и

дополнена [47] (см. также главу 5.11). Разработанный Подбильняком [42] суперфракционатор центрифужного типа со спиральным ротором обладает большей производительностью по сравнению с другими роторными колонками (рис. 283).

В описанных выше конструкциях вращающиеся вставки отбра-

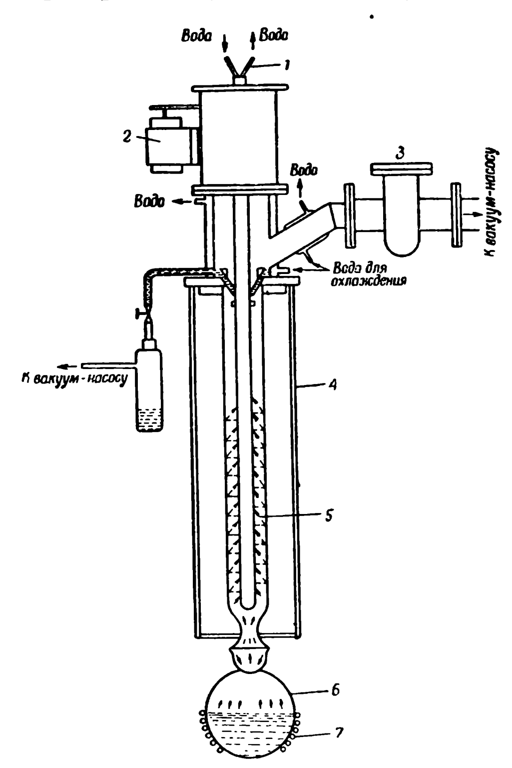



Рис. 281. Колонка Байрона, Баумана и Коула с вращающимся конденсатором.

*1* — охлаждение конденсатора; *2* — мотор для вращения конденсатора *3* — охлаждаемая ловушка; *4* — обогрев стенок колонки; *5* — вращающийся конденсатор с водяным охлаждением; *6* — куб; *7* — обогрев куба.

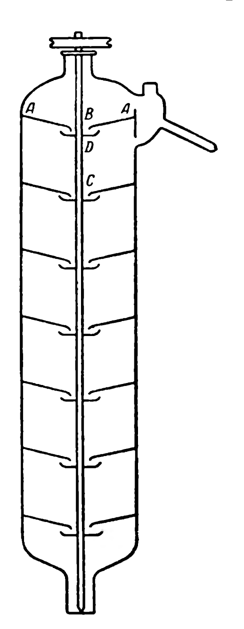



Рис. 282. Колонка Майерса и Джонса с вращающимися пластинами.

сывают стекающую флегму на неподвижные стенки колонки, превращая жидкость в аэрозоль. Мелкораздробленные капли жидкости обладают большой поверхностью, что обусловливает интенсивный массо- и теплообмен между стекающей жидкостью и поднимающимися парами[1]). В отличие от этого Беннер с сотруд-

[1]) Предлагаемый автором механизм интенсификации массообмена не является исчерпывающим, так как не во всех роторных колонках образуется аэрозоль и не учитывается турбулизация паровой фазы, что в подавляющем большинстве случаев имеет решающее значение.— *Прим. ред.*

никами [43] разработали иной принцип. Они поместили вращающийся металлический конденсатор в цилиндрическую колонку с обогреваемыми стенками и получили эффект разделения в результате ряда последовательно протекающих и взаимно связанных процессов парциального испарения и конденсации. Вскоре после этого Байрон с сотрудниками [44] описали колонку аналогичной конструкции и разработали лежащую в основе этого принципа теорию «термической ректификации».

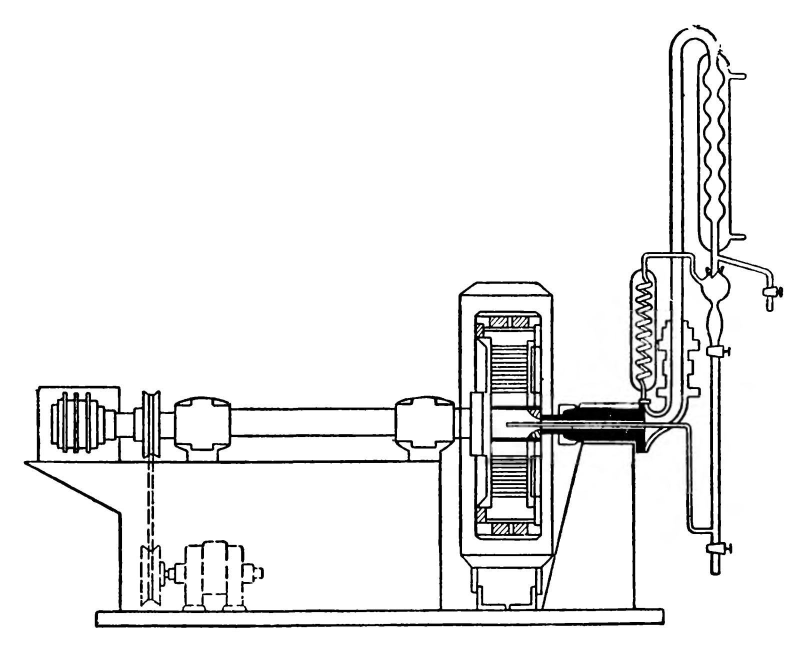


Рис. 283. Ректификатор Подбильняка со спиральным ротором центрифужного типа.

Колонки с вращающимся цилиндром подобны описанным выше щелевым колонкам (см. главу 7.31). В них также имеется кольцевой зазор шириной 1—2 *мм*, в котором и протекает процесс разделения, с той, однако, разницей, что внутренний цилиндр вращается для обеспечения более интенсивного перемешивания. Колонки этого типа были разработаны Виллингэмом с сотрудниками [45]. Позднее этим вопросом занимался главным образом Иост [46], который выдвинул теорию о том, что эффект разделения в меньшей степени обусловлен турбулизацией паровой фазы, а зависит в основном от равномерности стекания жидкости по стенкам в виде тонкой пленки. Ввиду этого были применены роторы со «щетками» [39], с помощью которых должно достигаться более равно-

мерное распределение жидкости[1]). Из работ Куна [18] и Иоста [39] вытекает, что наибольший эффект разделения удается получить при следующих условиях:

1) при равномерном смачивании стенок и равномерном стекании по ним жидкости;

2) при небольшой ширине щели, что облегчает массопередачу в паровой фазе.

Роторные колонки всех типов требуют обеспечения полной адиабатичности и небольших колебаний скорости вращения ротора[2]). Существующие мнения относительно оптимального числа оборотов ротора и зависимости эффективности колонки от скорости вращения ротора весьма разноречивы[3]). Из табл. 1/7 (стр. 604) видно, что в разных случаях применяли скорости вращения ротора от 250 до 8000 об/мин. По Иосту [39] число теоретических тарелок роторной колонки зависит как от производительности, так и от числа оборотов и формы ротора. В табл. 68 приведены оптимальные числа оборотов ротора при различной производительности колонки. Соответствующие графики приведены на рис. 284—287.

В колонках по Иосту число теоретических тарелок резко уменьшается при скорости вращения ротора, превышающей оптимальную (рис. 286 и 287), в то время как в колонках по Виллингэму [45] число теоретических тарелок продолжает расти с увеличением скорости вращения выше оптимальной (рис. 284). В США будет сконструирована роторная колонка с вращающимся цилиндром, которая при скорости вращения ротора 8000 об/мин и нагрузке 4 *л/час* должна обладать эффективностью 500 теоретических тарелок. Оптимальное число оборотов зависит, кроме того, и от конструктивных особенностей колонки и, прежде всего, от самого ротора (см. табл. 68). Гельперин и Хаценко [49] установили, что в колонке с вращающимися и неподвижными конусами увеличение скорости вращения ротора сверх 320 об/мин не оказывало влияния на эффективность колонки. Эта скорость вращения является, по-видимому, оптимальной для колонок этого типа, так как Гафмэн и Юри [46] также обнаружили, что в диапазоне 250—1500 об/мин скорость вращения ротора не оказывает заметного влияния на эффективность колонки[4]).

---

[1]) Необходимо отметить, что работы по созданию роторных колонок с использованием принципа одновременной турбулизации жидкой и паровой фаз с обеспечением равномерного смачивания стенок и обновления поверхности жидкости были впервые проведены в СССР в Государственном институте азотной промышленности и Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова в период 1948—1952 гг.— *Прим. ред.*

[2]) Это противоречит описанному выше (стр. 391) принципу термической ректификации.— *Прим. ред.*

[3]) Правильнее связывать эффективность с окружной скоростью вращения ротора, так как при этом будет учтен диаметр колонки.— *Прим. ред.*

[4]) См. также примечание редактора [3]), приведенное выше.— *Прим. ред.*

*Таблица 68*

**Оптимальная скорость вращения ротора в роторных колонках**

| Тип роторной колонки | Тип ротора | Нагрузка [1]), *мл/час* | Пределы исследованной скорости вращения ротора, об/мин | Оптимальная скорость вращения ротора, об/мин | Ссылка на литературу к главе 7 |
|---|---|---|---|---|---|
| С вращающимся цилиндрическим ротором | Со «щетками» | 690 | 400—2600 | 2000 | |
| | | | 400—2600 | 2000 | |
| | 3b | 1330 | 800—3200 | 2600 | 39 а) |
| | 4c | 690 | 400—3000 | 2600 | |
| | 4c | 950 | 400—2400 | ? | |
| | 4c | 1170 | 400—1600 | ? | |
| | 4c | 1330 | 0—4000 | 2600 | 45 б) |
| | С гладким кольцевым зазором шириной 1,09 *мм* | 1500 | 0—4000 | 2600 | |
| | | 2000 | 0—4000 | 2600 | |
| | | 3000<br>4000 | 0—4000 | 2600 | |
| С вращающейся лентой | Звездообразный | 150 | 0—2000 | 1400 | 48 в) |

а) Эффективность при превышении оптимального числа оборотов резко падает.
б) Эффективность в диапазоне 1400—2000 об/мин остается постоянной.
в) При увеличении скорости вращения ротора свыше 2600 об/мин не наблюдается уменьшения эффективности. В области 2200—2600 об/мин кривые расходятся более полого, превращаясь в дальнейшем в прямые. Теоретически при нагрузке 3000 *мл/час* кривая скорости вращения выше 2600 об/мин должна быть более пологой.

Для колонок с вращающейся лентой оптимальная скорость вращения ротора по данным различных авторов колеблется в интервале 1000—3500 об/мин, причем отмечается также существенное влияние конструкции ротора. Так, Мюррей [48] установил, что для колонки со звездообразным ротором нагрузке 150 *мл/час* соответствует оптимальная скорость вращения ротора 1400 об/мин, причем дальнейшее увеличение скорости вращения не изменяет разделяющей способности (рис. 285).

Следует отметить, что время установления стационарного режима в колонках с вращающейся лентой составляет 0,5—1 час. Иост [39] показал, что и для роторных колонок с вращающимся

[1]) Следовало бы привести удельную нагрузку колонки, отнеся ее к свободному сечению ректифицирующей части.—*Прим. ред.*

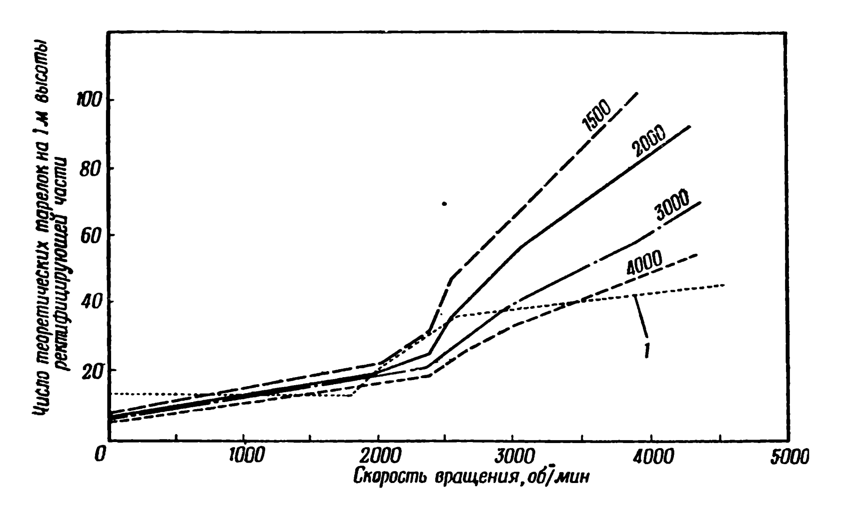



Рис. 284. Зависимость удельного числа теоретических тарелок $n_s$ от нагрузки и числа оборотов для колонок с вращающимся внутренним цилиндром [45].

Цифры на кривых — нагрузка (*мл/час*). *1* — теоретическая кривая для нагрузки 3000 *мл/час*.

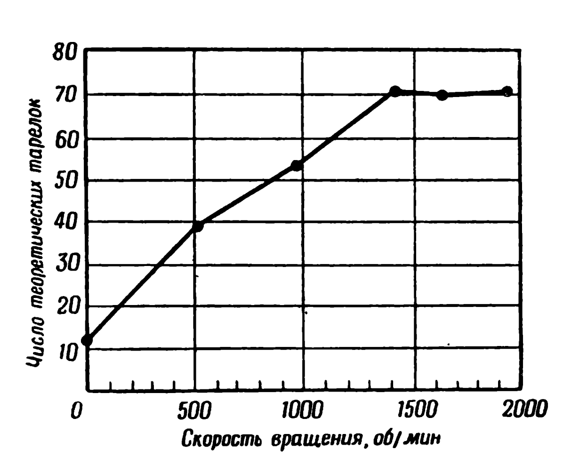



Рис. 285. Зависимость числа теоретических тарелок от числа оборотов для колонок со звездообразным ротором [48].

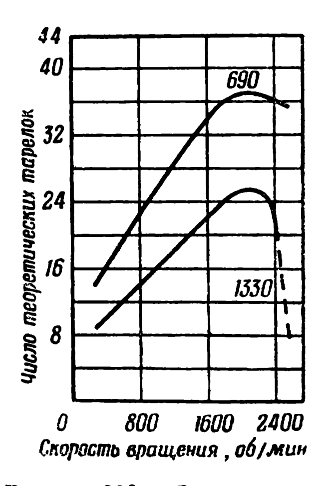



Рис. 286. Зависимость числа теоретических тарелок от производительности и числа оборотов цилиндрического ротора (тип 3b) по Иосту.

Цифры на кривых — нагрузка (*мл/час*).

цилиндром это время не превышает 1 часа. Ирлин и Брунс [50] приводят для колонки с вращающимся цилиндром при ВЭТТ, равной 1 *см*, время установления стационарного состояния всего 6 мин.[1]). Что касается гидравлического сопротивления проходу паров, то для насадочных колонок оно изменяется в зависимости от типа и размеров насадки, а также нагрузки и абсолютного давления в интервале 30—1300·$10^{-3}$ *мм* рт. ст. на 1 теоретическую тарелку, что соответствует 5—200·$10^{-3}$ *мм* рт. ст. на 1 *см* высоты колонки. Соответствующие данные для роторных колонок приведены в табл. 69.

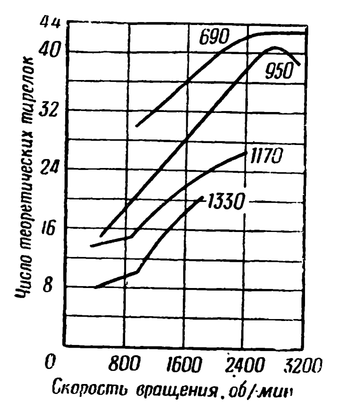



Рис. 287. Зависимость числа теоретических тарелок от производительности и числа оборотов цилиндрического ротора (тип 4с) по Иосту.

Цифры на кривых — нагрузка (*мл/час*).

Из анализа приведенных данных непосредственно вытекает преимущество роторных колонок, гидравлическое сопротивление которых по сравнению с насадочными и особенно тарельчатыми колонками на несколько порядков ниже.

Прочие характеристики роторных колонок имеют тот же порядок, что и

*Таблица 69*

**Перепад давления в роторных колонках**

| Тип роторной колонки | Высота колонки, *см* | Диаметр, *мм* | Рабочее давление, *мм* рт. ст. | Перепад давления, *мм* рт. ст.: на 1 *см* высоты колонки | Перепад давления, *мм* рт. ст.: на ВЭТТ | Ссылка на литературу к главе 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| С вращающейся лентой | 545 | 6,7 | 1 | 1,3·$10^{-3}$ | | 51 |
| | 82 | 20,0 | 1 | 2,0·$10^{-3}$ | 34,0—710·$10^{-3}$ | 52 |
| | 145 | 15,0 | 0,5 | 2,0·$10^{-3}$ | 4,3·$10^{-3}$ | 48 |
| | | | | | 11,5·$10^{-3}$ | 53 |
| С вращающимся цилиндром | | | | | | |
| С вращающимся конденсатором | 80 | | 0,005—1,5 | 4,4·$10^{-3}$ | 20,0·$10^{-3}$ | 43 |

[1]) Указанное время является, по-видимому, заниженным.— *Прим. ред.*

для щелевых, многотрубчатых и насадочных (со спиральной насадкой и насадкой из металлической сетки) колонок; соответствующие данные приведены в табл. 70 (см. также главы 7.31 и 7.34).

*Таблица 70*

**Основные характеристики роторных колонок**

| Тип колонки | ВЭТТ, *см* | Нагрузка, *мл/час* |
|---|---|---|
| С вращающейся лентой | 1,9—2,7 | 70—2000 |
| С вращающимся цилиндром | 0,9—1,7 | 100—3000 |
| С вращающимся конденсатором | 2,56—4,45 | 210 |
| С вращающимися конусами | 0,9—2,0 | 60—288 |

Из сопоставления различных роторных колонок следует, что наиболее пригодной для лабораторного применения является роторная колонка с вращающимся при довольно значительном числе оборотов внутренним цилиндром (см. также табл. 36 и табл. 1/7 приложения, стр. 604)[1]). При работе в вакууме возникают затруднения, связанные с уплотнением быстро вращающегося вала; эти затруднения пытаются избежать, применяя бессальниковый электромагнитный привод.

## 7.4 ХОЛОДИЛЬНИКИ И ДЕФЛЕГМАТОРЫ

В лабораторной технике ректификации холодильники применяют для 1) полной конденсации паров (конденсаторы), 2) частичной конденсации паров (дефлегматоры) и 3) охлаждения потоков жидкости (холодильники).

Во всех вышеуказанных случаях охлаждающий агент — чаще всего вода — воспринимает и отводит тепло. Таким образом, холодильник является теплообменником, который при необходимости может быть также использован и для подогрева потока жидкости. Если температура затвердевания дистиллата выше температуры охлаждающей воды, то возникает необходимость в регулировке температуры охлаждающей воды с помощью термостата, для чего ее подогревают до тех пор, пока не будет исклю-

---

[1]) На основании нашего опыта, наиболее простыми в изготовлении и надежными в работе являются лабораторные роторные колонки с бессальниковым экранированным электромотором и ротором в виде гибкого «ерша». Они позволяют плавно регулировать число оборотов и не нуждаются в подшипниках благодаря свойству ротора самоцентрироваться [Голубев И. Ф., Мещеряков Н. В., Олевский В. М., «Труды ГИАП», выпуск V, 316—329 (1956)].— *Прим. ред.*

чено «намерзание» жидкости на стенках конденсатора. Дефлегматором называют такой холодильник, в котором конденсируют лишь часть поднимающихся паров путем регулировки количества охлаждающей воды; образующийся при этом конденсат обычно возвращают в колонку в качестве орошения, а несконденсировавшийся остаток паров полностью конденсируют во втором конденсаторе и образующаяся жидкость отводится в качестве дистиллата (см. главу 5.23).

В основном различают холодильники двух типов — наклонные (рис. 242, *5*) и вертикальные (рис. 242, *7*), причем ввод паров или жидкости может быть осуществлен как сверху, так и снизу. Наиболее интенсивное охлаждение имеет место при вводе паров в конденсатор сверху, так как при этом пары проходят вдоль всей охлаждающей поверхности. Однако в этом случае имеется опасность переохлаждения конденсата. Подобное устройство рекомендуется применять при ректификации с целью обезвоживания органических жидкостей: в отличие от варианта с нижним вводом вода не будет «зависать» в конденсаторе, а будет непрерывно смываться последующими порциями конденсата. С другой стороны, вертикально расположенные конденсаторы с нижним вводом паров обладают теми преимуществами, что при их использовании исключается возможность переохлаждения конденсата, а неконденсирующиеся газы выходят вверху, не смешиваясь с дистиллатом. В конденсаторах обычно осуществляют противоток воды и паров.

В зависимости от формы охлаждающей поверхности возможны следующие варианты.

1. Холодильники с гладкой трубкой:

а) воздушные холодильники (рис. 242, *16*) для жидкостей с высокими температурами кипения и затвердевания;

б) холодильники Либиха с рубашкой относительно большого диаметра;

в) холодильники Веста с рубашкой небольшого диаметра (рис. 242, *5*).

Интенсивный воздушный холодильник, пригодный для жидкостей с температурой кипения по меньшей мере на 25° выше комнатной, описал Тёльдте [57]. Пары поднимаются по трубке *3* и конденсируются на поверхностях *1* и *2* (рис. 288). В результате разогрева в трубке *2* возникает вертикальный ток воздуха, обеспечивающий непрерывный подвод холодного воздуха. Гидрозатвор заполняют на $^1/_5$ высоты высококипящей жидкостью; выравнивание давления происходит через отверстия *4*. В холодильниках с концентрическими трубками и рубашкой целесообразно иметь между последними возможно меньший зазор, как в холодильнике Веста. Подобные конструкции изготовляют также с охлаждаемыми шлифами (рис. 289).

2. Холодильники с развитой охлаждающей поверхностью:
а) холодильник Веста с вмятинами (рис. 289);
б) холодильник Шотта с волнистой поверхностью (рис. 290);
в) шариковый холодильник Аллина (рис. 242, *15*);
г) холодильник Фридрихса с винтовой поверхностью (рис. 242, *14*).

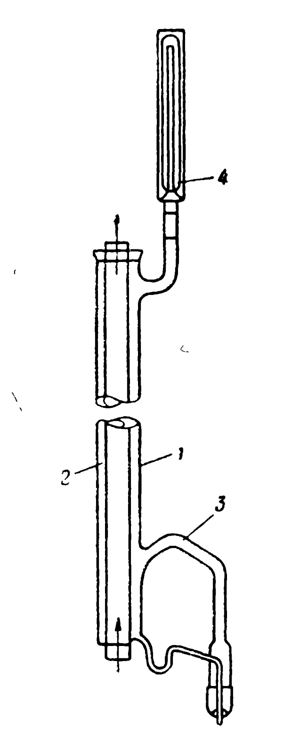



Рис. 288. Воздушный холодильник Тёльдте.

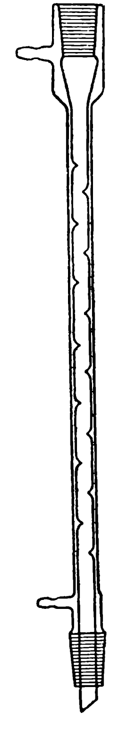


Рис. 289. Холодильник Веста с вмятинами на охлаждаемой трубке небольшого диаметра и охлаждаемым шлифом.

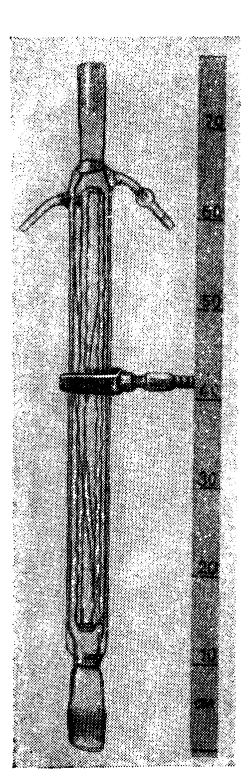


Рис. 290. Холодильник Шотта с волнистой поверхностью трубки [58].

Для получения на небольшой длине возможно большей охлаждающей поверхности необходимо применять охлаждаемую трубку с вмятинами или же выполнять поверхность охлаждения волнистой, винтообразной или шаровой.

3. Змеевиковые холодильники:

а) змеевиковый холодильник с подачей охлаждающего агента в рубашку (рис. 242, *6*);

б) холодильник Димрота с подачей охлаждающего агента в змеевик (рис. 242,*7*);

в) холодильник Штеделера с кожухом для твердых охлаждающих агентов (рис. 291);

г) интенсивный холодильник с комбинированными поверхностями охлаждения.

Змеевиковые холодильники наиболее пригодны для охлаждения жидкостных и паровых потоков при атмосферном давлении. При работе в вакууме ввиду значительного уменьшения свободного сечения легко возникают очаги «подвисания» жидкости. В этих случаях лучше применять холодильники Димрота, обладающие к тому же очень высокими коэффициентами теплопередачи (табл. II/7, см. приложение, стр. 606). Холодильники Штеделера обычно применяют для конденсации низкокипящих веществ, так как они позволяют применять в качестве охлаждающего агента лед или твердую углекислоту. Для этих же целей предназначены интенсивные холодильники с комбинированной охлаждающей поверхностью, в которых имеет место двухстороннее охлаждение парового потока изнутри и снаружи; обычно комбинируют прямую и волнистую трубки (рис. 290) или же холодильники Либиха и Димрота (рис. 292). Шариковый холодильник Сокслета (рис. 293) состоит из трех шаров и обладает тем преимуществом, что он относительно короткий. Спиральный холодильник Бахмана [62] обладает большой охлаждающей поверхностью благодаря наличию двух змеевиков. Интенсивный холодильник Креля (рис. 294) основан на комбинации холодильников Либиха и Димрота и кроме того позволяет помещать твердый охлаждающий агент в расположенную внутри вертикальную трубку.

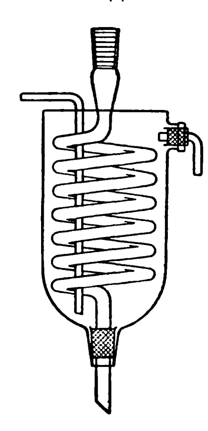


Рис. 291. Холодильник Штеделера с кожухом, рассчитанным на применение твердых охлаждающих агентов.

Для стеклянных холодильников минимально возможный коэффициент теплопередачи $k$ можно принимать равным 0,5 *кал/см²·мин·*°С (или 300 *ккал/м²·час·*°С. — *Ред.*). Необходимая поверхность охлаждения определяется по уравнению (194)

$$F = \frac{Q}{k\Delta t_m}, \qquad (194)$$

где $Q$ — количество тепла (*кал/мин*); $F$ — охлаждающая поверхность (*см²*), $k$ — коэффициент теплопередачи (*кал/см²·мин·*°С),

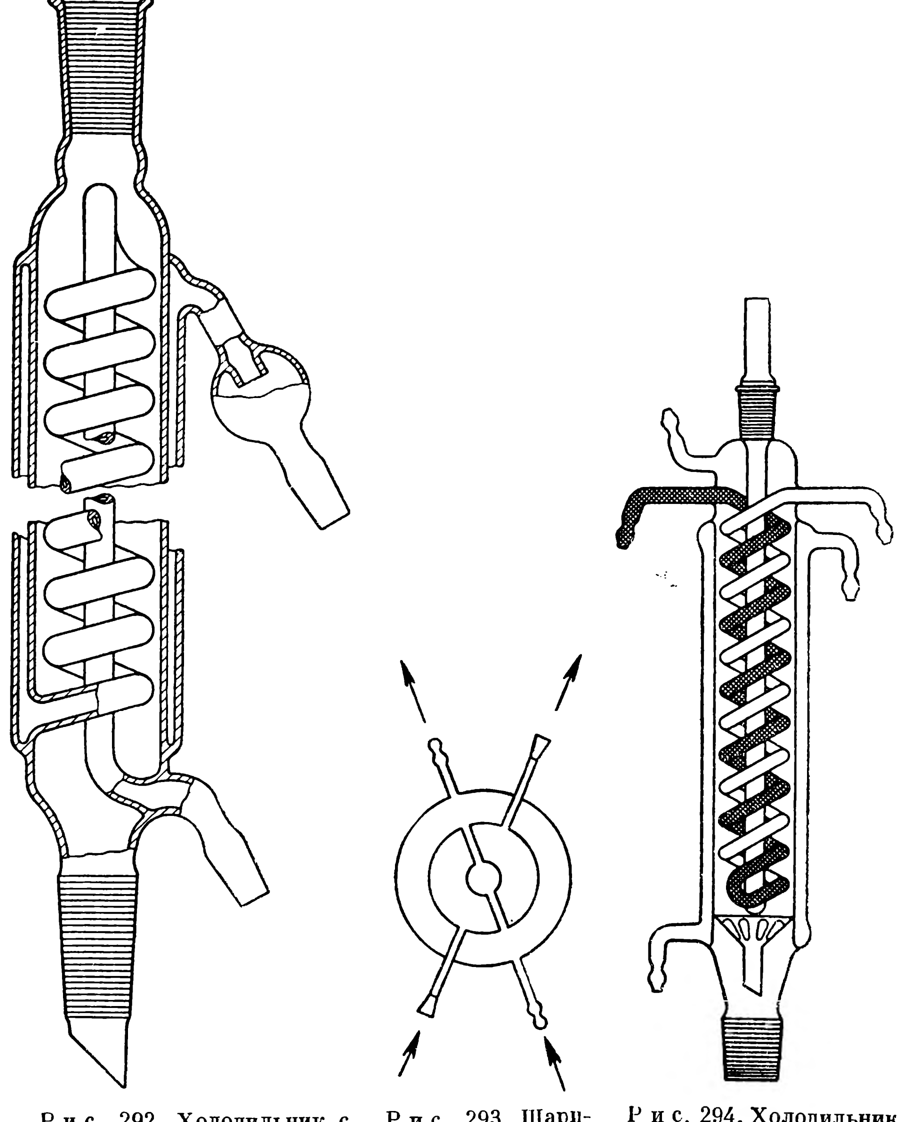


Рис. 292. Холодильник с интенсивным охлаждением, скомбинированный из холодильников Либиха и Димрота.

Рис. 293. Шариковый холодильник Сокслета.

Рис. 294. Холодильник Креля с интенсивным охлаждением.

$\Delta t_m$ — средняя логарифмическая разность температур между паром и охлаждающим агентом.

Среднюю разность температур рассчитывают по формуле:

$$\Delta t_m = \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{t - t_1}{t - t_2}}, \tag{195}$$

где $t$ — температура насыщения пара (°C), $t_1$ — температура воды на входе (°C), $t_2$ — температура воды на выходе (°C).

Обширные исследования эффективности различных холодильников проведены Фридрихсом [59], Фридрихсом и Крузкой [60], а также Махом и Германом [61]. По последним данным Эйхгорна [62] коэффициенты теплопередачи для стеклянных холодильников длиной 200—1000 *мм* изменяются в пределах 0,5—1,5 *кал/мин·см²*·°C (или 300—900 *ккал/м²·час*·°C. — *Ред.*) (табл. II/7, см. приложение, стр. 606). Из данных, приведенных в таблице, видно, что коэффициент теплопередачи уменьшается с увеличением длины холодильника, следовательно, вместо одного длинного холодильника целесообразно применять два холодильника меньших размеров. При этом необходимо предусмотреть параллельный подвод охлаждающей воды к холодильникам, так как причиной снижения коэффициента теплопередачи с ростом длины холодильника является нагревание воды и уменьшение благодаря этому средней разности температур между водой и паром[1]). Наиболее эффективными являются описанные выше змеевиковый холодильник Димрота и холодильник Фридрихса с винтовой поверхностью, обладающие коэффициентами теплопередачи $k$ в диапазоне 1,25—1,5 *кал/см²·мин*·°C (или 750—900 *ккал/м²·час*·°C. — *Ред.*). Высокая эффективность иенских холодильников с волнистой поверхностью объясняется их весьма большой поверхностью, равной 1137 *см²*, в то время как коэффициент теплопередачи для этих холодильников довольно низок — около 0,575 *кал/см²·мин*·°C.

Пользуясь значениями коэффициентов теплопередачи $k$, приведенными в табл. II/7 (см. приложение, стр. 606), и применяя уравнение (194), можно рассчитывать холодильники различных типов. Практически расчетную поверхность охлаждения рекомендуется увеличивать на 50%.

---

[1]) Неточная формулировка, так как при снижении $\Delta t_m$ уменьшается не коэффициент теплопередачи, а теплосъем, т. е. количество тепла, отводимого в единицу времени. При увеличении высоты конденсатора снижение коэффициента теплопередачи может происходить из-за возникновения на нижней части поверхности теплообмена относительно толстой пленки стекающего конденсата.— *Прим. ред.*

## 7.5 ФОРШТОСЫ, ПРИСТАВКИ К ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМ ПРИБОРАМ И ГОЛОВКИ КОЛОНОК

Пары, образующиеся при дистилляции и выходящие из куба, должны быть сконденсированы с измерением их температуры. В этих случаях в качестве связующих элементов применяют форштосы и приставки. При ректификации необходимо возвращать в колонку определенное количество орошения, измеряя флегмовое число. Для подобных измерений колонку снабжают специальной головкой. Применяемые конструкции форштосов, приставок и головок столь многочисленны, что представляется возможным рассмотреть лишь такие конструктивные элементы, которые обладают принципиальными отличиями.

### 7.51 Форштосы

Форштосы являются связующим звеном между конденсатором и приемником. В настоящее время стандартизованы прямые (DIN 12261) и изогнутые (DIN 12262) форштосы, которые, однако, уже не удовлетворяют современным требованиям. Более пригодными являются новые конструкции (проект DIN 12268) с линией присоединения к вакууму (рис. 242, *17* и рис. 242, *10*). Особенно хорошо зарекомендовал себя вакуумный форштос Аншюца — Тиле (рис. 242, *8*), также предусмотренный для стандартизации (проект DIN 12270). Последний форштос предпочтителен также и для работ при атмосферном давлении, так как позволяет отбирать произвольное количество фракций (см. главу 7.1).

### 7.52 Приставки к дистилляционным приборам

При дистилляции приставки служат связующим звеном между кубом и конденсатором и обычно бывают снабжены термометрическим карманом. На рис. 295 изображены три конструкции, предусмотренные для стандартизации (проект DIN 12594). Предпочтение следует отдать приставкам, снабженным стандартным шлифом NS 14,5 для термометра, так как они выполнены с тем расчетом, чтобы шарик термометра во всех приборах находился в одной и той же точке пароотводной трубки, что особенно важно при сравнительной дистилляции. Приставка Кляйзена (проект DIN 12408) снабжена двумя штуцерами со шлифами NS 14,5, причем в правый помещают термометр на стандартном шлифе, а в левый может быть вставлен капилляр, мешалка или воронка для ввода жидкости (рис. 296). Эта приставка хорошо себя зарекомендовала при дистилляции как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Иногда правый штуцер удлиняют, выполняя его в виде короткой колонки с насадкой, колонки Видмера или же

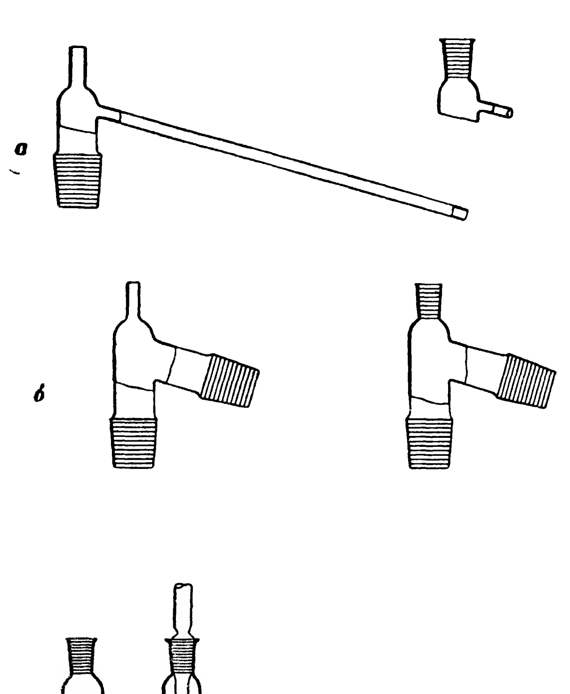



Рис. 295. Приставки к дистилляционным приборам (DIN 12594).

*а* — с пароотводной трубкой. *б* — со стандартным шлифом NS 29 для присоединения конденсатора.

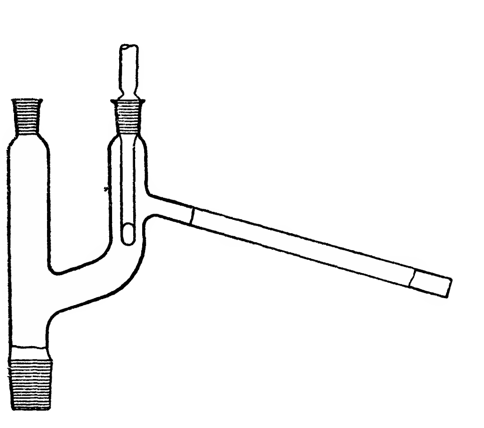


Рис. 296. Приставка Кляйзена.

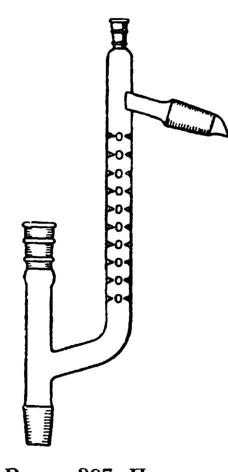


Рис. 297. Приставка Кляйзена с коротким елочным дефлегматором.

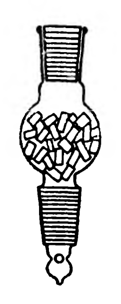


Рис. 298. Шариковая приставка с кольцами Рашига.

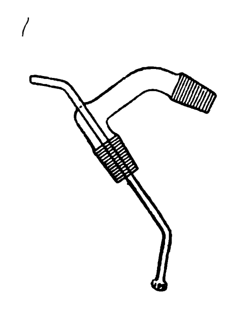


Рис. 299. Приставка Праля с трубкой для ввода пара.

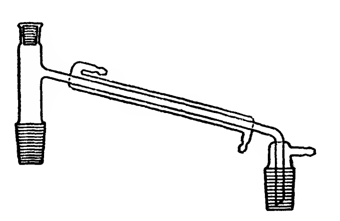


Рис. 300. Приставка с припаянным холодильником Либиха, трубкой для присоединения к вакууму и шлифом для приемника.

елочного дефлегматора (рис. 297). Колонка в этих случаях служит главным образом для защиты от уноса брызг, как и приставка Райтмайра (см. рис. 243) или шариковая приставка с кольцами Рашига (рис. 298). Для сильно пенящихся жидкостей были разработаны специальные приставки (см. рис. 243). Для перегонки с водяным паром применяют приставку Праля с трубкой для ввода пара (рис. 299). Изготовляют также целый ряд приставок с припаянными вертикальными (см. рис. 244) или наклонными (рис. 300) конденсаторами. Приборы с наклонными конденсаторами занимают довольно много места, поэтому чаще применяют вертикальные конденсаторы. При использовании в качестве приставки соединительной трубки (рис. 242, *13*) в сочетании с винтовым или змеевиковым конденсаторами аппаратура становится значительно компактнее.

## 7.53 Головки колонок

Головки являются связующим звеном между колонкой и конденсатором; их применяют при ректификации и поэтому снабжают дополнительными устройствами для регулировки и измерения флегмового числа. В зависимости от способа получения орошения различают головки частичной и полной конденсации [63].

Головка частичной конденсации подробно описана выше (см. рис. 182). Как уже указывалось в главе 5.23, головка полной конденсации обладает существенными преимуществами. Ввиду этого в лабораторной практике применяют в основном головки полной конденсации, особенно в тех случаях, когда требуется поддерживать высокие флегмовые числа, которые практически не удается регулировать с помощью парциальной дефлегмации.

Требования, предъявляемые к головкам ректификационных колонок, сформулированы Торманом [14], а также Шнайдером и Шмидом [64] и состоят в следующем:

1) легкость регулировки и измерения флегмового числа;

2) возможно меньшая величина задержки;

3) простота конструкции и механическая прочность; устройство для распределения орошения должно обеспечивать герметичность и не должно создавать опасности «подвисания» жидкости;

4) точность измерения температуры паров;

5) орошение должно поступать в колонку при температуре кипения или же с небольшим переохлаждением;

6) применимость как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

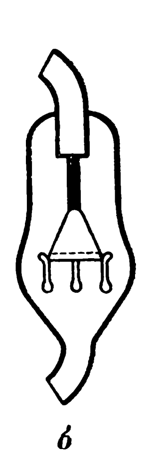
Необходимо иметь возможность в любой момент изменять и измерять нагрузку колонки и флегмовое число. Подобные измерения следует обеспечить и в тех случаях, когда нагрузка колонки

превышает 500 *мл/час*, при которой обычным путем уже нельзя подсчитать образующиеся капли. Особенно важно беспрепятственно измерять температуру паров. При этом необходимо следить, чтобы на термометрический карман не попадали капли переохлажденной жидкости, а также обеспечить равенство давлений в точках измерения температуры и давления. Целесообразно контролировать количество охлаждающей воды с помощью расходомера (см. главу 8.1), так как излишнее переохлаждение приводит к образованию «дикой» флегмы.

Для головок, описанных в литературе, применяют следующие методы точного измерения и регулировки флегмового числа:

| Форма выходного отверстия | Обозначение | Диаметр внутр. | Диаметр наружн. |
|---|---|---|---|
| | +——+ 1 | 1,7 | 3,7 |
| | o——o 2 | 3,3 (с острыми кромками) | |
| | △——△ 3 | 3,3 (с округлением) | |
| 60° | □——□ 4 | 8,0 | 10,0 |
| 30° | ×——× $5_1$ | 5,2 | 7,4 |
| | o-·-o $5_2$ | 6,2 | 9,2 |
| | ●---● $5_3$ | 7,0 | 9,1 |
| | ¤---¤ $5_4$ | 3,2 | 7,5 |

а



б

Рис. 301.

*а* — разновидности капельниц по Шнайдеру и Шмиду.
*б* — наконечник с несколькими капельницами для нагрузок, превышающих 500 *мл/час*.

1) подсчет падающих капель с использованием оттянутых капельниц и наконечников, трубок с косым срезом или капилляров;

2) раздельное получение орошения и дистиллата на двух независимо работающих поверхностях конденсации;

3) регулировка соотношения количеств орошения и дистиллата при помощи подбора длины и диаметра капилляров, через которые направляют потоки дистиллата и орошения в соответствии с заданным флегмовым числом;

4) автоматическое регулирование флегмового числа при помощи механического или электронного реле времени.

Наиболее широко применяется для головок метод подсчета капель. Шнайдер и Шмид [64] провели систематическое исследование работы капельниц различной конструкции (рис. 301);

результаты, полученные ими в случае применения бензина, приведены на рис. 302. Из рисунка отчетливо видно, что для различных капельниц наблюдается зависимость размера отрывающихся капель от нагрузки колонки.

Помещенная в нормалях «дестинорм» запатентованная автором головка ректификационной колонки (пат. ГДР № 8234 от 15.X.1954) снабжена в качестве счетчика капель капиллярами и предусматривает дополнительную возможность измерения объемных количеств орошения и дистиллата. Плоскошлифованный и полированный капилляр обеспечивает хорошее формирование капель и не вызывает благодаря своей небольшой высоте существенного подъема уровня жидкости.

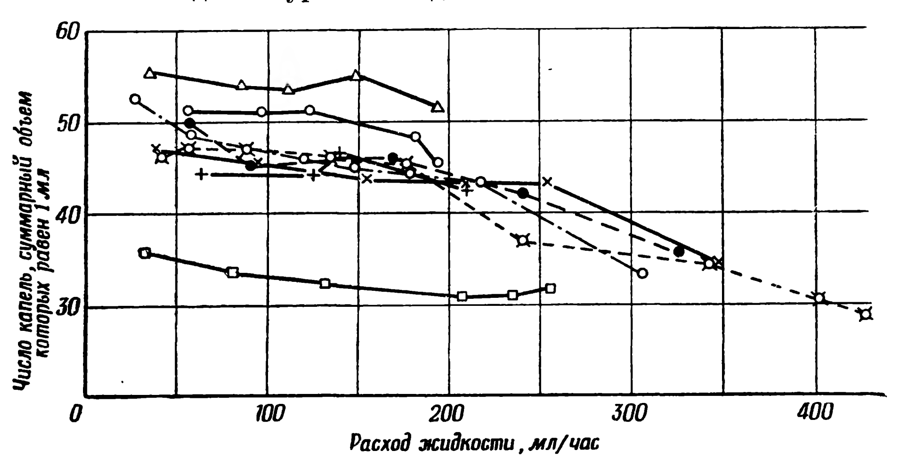



Рис. 302. Зависимость числа капель от расхода жидкости для капельниц различной формы.

Рабочая жидкость — бензин.

Испытания головки, принятой в нормалях «дестинорм» (см. рис. 146), проводили при ректификации под атмосферным давлением и в вакууме с веществами, выбор которых основывался на возможно более широком диапазоне физических свойств (табл. 71).

Предел образования отдельных капель для этих жидкостей находится в интервале расходов 400—600 *мл/час*. При более высоких нагрузках можно производить точные объемные измерения флегмового числа с помощью калиброванных бюреток емкостью 2 *мл* без заметного нарушения стационарного режима работы колонки.

Из сравнения рис. 302 и 303 видно, что при использовании плоскошлифованных капилляров величина капель совершенно не зависит от нагрузки и превышает размеры капель, образующихся на капельницах с косым срезом. Абсолютный объем капли изме-

*Таблица 71*

**Физические свойства веществ, использованных при измерениях флегмовых чисел**

| Вещество | Температура кипения, °C | | Плотность при 20°, *г/см³* | Поверхностное натяжение на границе с воздухом, *дин/см* | | Вязкость при 20°, *сантипуаз* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | при 760 *мм* рт. ст. | при 45 *мм* рт. ст. | | при 15° | при 16,8° | |
| Метиловый спирт | 64,7 | — | 0,79142 | 22,99 | — | 0,588 |
| Глицерин | 290,0 | 104,0 | 1,2604 | — | 46,38 | 14,99 |
| Вода | 100,0 | — | 0,998203 | 73,35 | — | 1,005 |

няется в зависимости от поверхностного натяжения в пределах от $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ до $6{,}7 \cdot 10^{-2}$ *мл*. Большинство органических жидкостей, представляющих практический интерес, имеет даже при температурах вблизи температуры кипения поверхностное натяжение

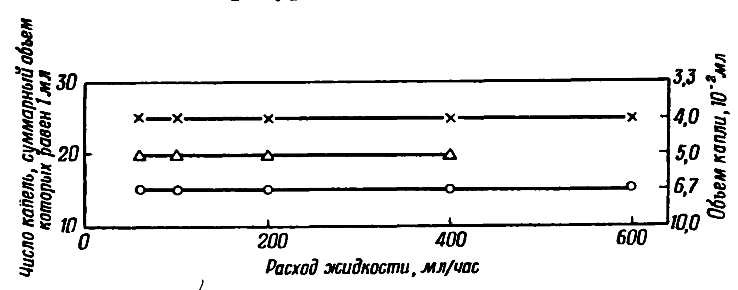



Рис. 303. Зависимость числа и размера капель от расхода жидкости.

× метиловый спирт при 760 *мм* рт. ст.; △ глицерин при 45 *мм* рт. ст.; ○ вода при 760 *мм* рт. ст.

на границе с воздухом от 20 до 40 *дин/см*, ввиду чего при использовании описанных выше капилляров будут образовываться капли, объемом от $4 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ *мл*; иначе говоря, объем 20—25 капель будет равен 1 *мл*. С повышением поверхностного натяжения объем образующихся капель увеличивается, что дает возможность судить таким образом о величине поверхностного натяжения ректифицируемых веществ.

Другими примерами применения метода подсчета капель являются иенская конструкция головки ректификационной ко-

лонки (модель 8150) [65] и головка фирмы «Нормаг» [66]. Иенская головка (рис. 304) особенно удобна для ректификации веществ, содержащих воду. Опытным путем установлено, что в случае ввода паров снизу в конденсаторе «зависают» капли воды. При верхнем вводе паров капли воды смываются со стенок последующими порциями конденсата и стекают в приемник дистиллата. Головка фирмы «Нормаг» (рис. 305) имеет широко известный «воротник» для сбора конденсата (см. также рис. 145). Удачным является применение двух кранов на линии отбора дистиллата. Левый кран является регулирующим и служит для установления заданного флегмового числа; правый кран —

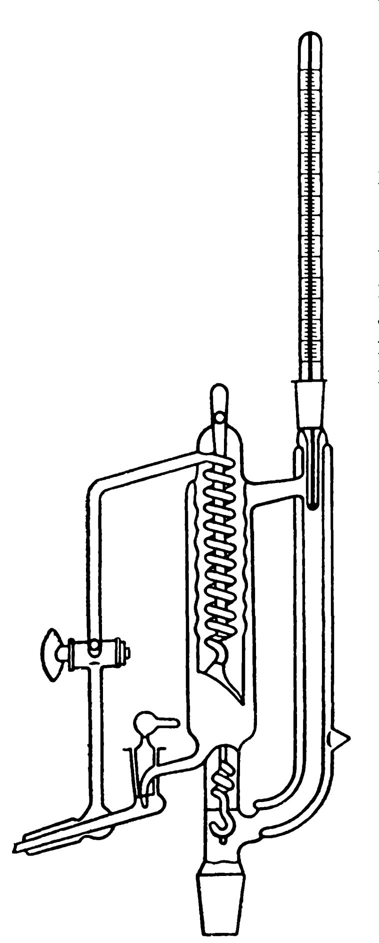


Рис. 304. Иенская головка ректификационной колонки, модель 8150.

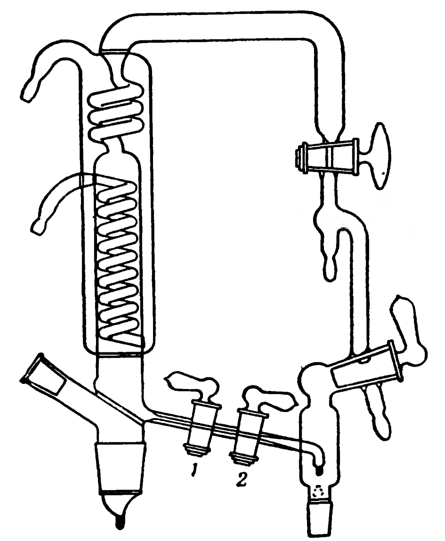



Рис. 305. Головка ректификационной колонки Рена—Тайлига.

*1* — регулировочный кран; *2* — запорный кран.

запорный. Регулирующие краны чаще всего представляют собой краны точной регулировки, для чего их снабжают насечками или несколькими каналами, как, например, многожелобчатый кран Шульца [67]. Для достижения более точной регулировки Шнайдер и Шмид [64] применили в разработанной ими головке

(рис. 306) пришлифованный стеклянный игольчатый клапан. Для измерения флегмового числа они применяли стеклянные трубки с косым срезом под углом 60° для отрыва капель; такая форма была разработана на основе предварительных многочисленных экспериментов (рис. 301 и 302).

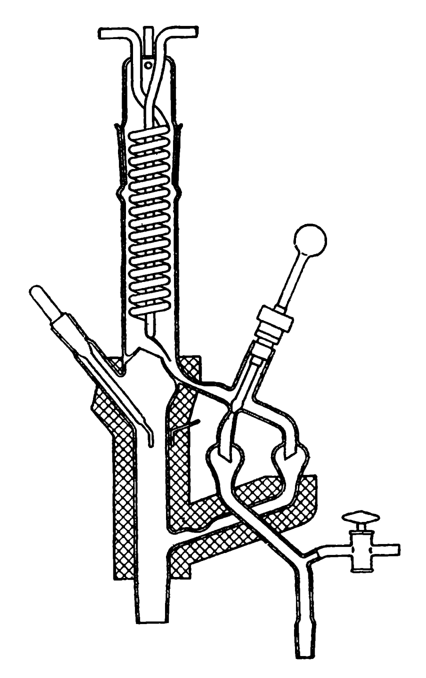


Рис. 306. Головка ректификационной колонки Шнайдера и Шмида со стеклянным игольчатым клапаном.

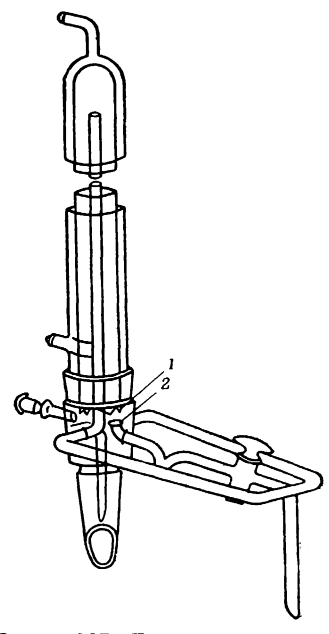



Рис. 307. Головка постоянного флегмового числа «корад» («Corad-head») по Ллойду—Горнбахеру с раздельно работающими поверхностями конденсации для получения орошения и дистиллата.

*а* — зубцы для отрыва капель; *б* — приемная воронка.

В качестве головки постоянного флегмового числа «Корад» («Corad-head») широко известна конструкция, основанная на разделении охлаждающей поверхности в необходимом соотношении с независимым отводом дистиллата и орошения [68]. Этот принцип состоит в том, что вращающийся на шлифе обратный конденсатор имеет зубцы *1* различной величины, с которых по каплям стекает конденсат (рис. 307). С помощью шлифа конденсатор можно установить таким образом, чтобы любой выбранный зубец, с которого стекает определенное количество жидкости,

оказался над воронкой *2*, через которую осуществляется отбор дистиллата. Правильно выбрав зубец, можно установить определенное флегмовое число. Если необходимо прекратить отбор дистиллата, то конденсатор поворачивают так, чтобы конденсат капал с зубцов мимо воронки *2*. Фауль [69] разработал головку аналогичной конструкции, в которой основное количество паров конденсируется на двухзаходном змеевиковом конденсаторе с образованием орошения, а небольшое количество для отбора дистиллата—на концевом конденсаторе, который можно вращать вокруг вертикальной оси. Концевой конденсатор снабжен пятью капельницами, собирающими конденсат соответственно с 7, 10, 15, 22 и 46% его охлаждающей поверхности.

При применении капилляров, диаметр и длина которых подобраны в соответствии с заданной величиной флегмового числа (рис. 308), сказывается влияние температуры на изменение вязкости жидкости. Недостатком является также невозможность изменения флегмового числа в процессе ректификации, для чего необходимо устанавливать новый комплект капилляров. Кроме того, этот метод, как и при использовании сопел или переливных патрубков, связан с установлением относительно высокого уровня жидкости; это приводит к увеличению динамической задержки головки, что в свою очередь вызывает длительное смешение последовательно отбираемых порций дистиллата, увеличение количества промежуточных фракций и является особенно неблагоприятным при аналитической ректификации [14].

Автоматические головки обычно снабжены временны́м управлением, для чего при помощи механического или электронного реле (см. гл. 8.4) устанавливают необходимое соотношение периодов включения и выключения, соответствующее заданному флегмовому числу. При этом предполагают, что при помощи соответствующих устройств (см. главу 8.4) скорость выкипания в кубе колонки также поддерживается постоянной. Возможны два варианта работы по вышеописанному принципу. По первому из них паровой поток разделяют в определенном соотношении и образовавшиеся потоки направляют в раздельно работающие конденсаторы для образования орошения и дистиллата. Второй вариант заключается в полной конденсации паров с последующим делением образовавшегося потока конденсата в определенном соотношении.

По сравнению со всеми другими устройствами автоматические головки обладают также тем преимуществом, что они работают без кранов, благодаря чему исключается возможность загрязнения дистиллата смазкой. Далее, они позволяют быстро и надежно устанавливать любое флегмовое число. Задержка этих головок очень невелика. Удается надежно работать с флегмовыми числами от 30 до 100, в то время как при использовании даже самых

тонких регулировочных кранов установление флегмового числа выше 30 представляет значительные трудности. На рис. 309 изображена автоматическая головка Коллинза и Ланца [70],

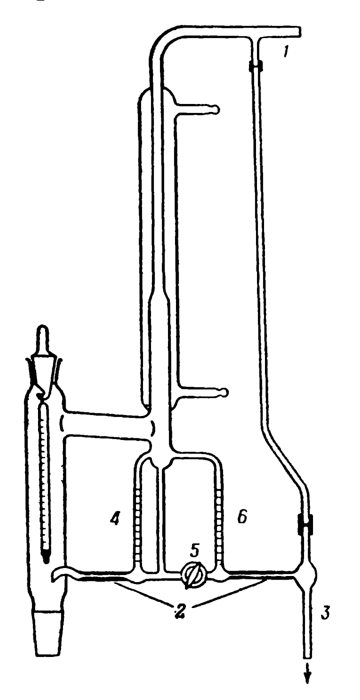



Рис. 308. Головка ректификационной колонки с калиброванными капиллярами для регулировки флегмового числа.

1 — выход газа или присоединение к вакууму; 2 — капилляры; 3 — дистиллат; 4 — расходомер для орошения; 5 — регулировочный кран для дистиллата; 6 — расходомер для дистиллата.

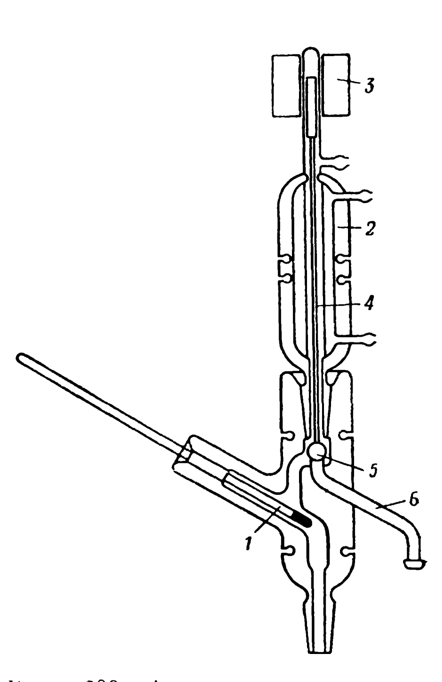



Рис. 309. Автоматическая головка Колинза и Ланца с делением парового потока.

1 — термометр со стандартным шлифом; 2 — конденсатор для образования орошения; 3 — соленоид; 4 — стержень клапана; 5 — клапан; 6 — трубка к конденсатору, в котором образуется дистиллат.

основанная на делении парового потока в определенном соотношении. Поднимающиеся пары, обтекая термометр *1* со стандартным шлифом, поступают в конденсатор *2*, в котором образуется орошение. Соленоид *3*, соединенный с временным датчиком, поднимает через определенные промежутки времени с помощью трубки *4* клапан *5*, вставленный на небольшом сферическом шлифе; в результате этого определенное количество пара в соответствии с заданным флегмовым числом попадает по трубке *6* в конденсатор, где образуется дистиллат. Этот метод особенно хорош

в тех случаях, когда дистиллат является расслаивающимся гетероазеотропом, так как благодаря делению гомогенного потока паров сохраняется соотношение компонентов в азеотропе. Измерения Коллинза и Ланца [70] показывают, что при одинаковых соотношениях периодов включения и выключения метод деления парового потока дает меньшие флегмовые числа, чем метод деления потока конденсата. Кроме того, метод деления парового потока требует тщательной термоизоляции головки с помощью вакуумной рубашки во избежание образования «дикой» флегмы. В связи с этим перед проведением собственно ректификации необходимо установить величину поправок, зависящих от конструктивных особенностей головки и свойств рабочих жидкостей.

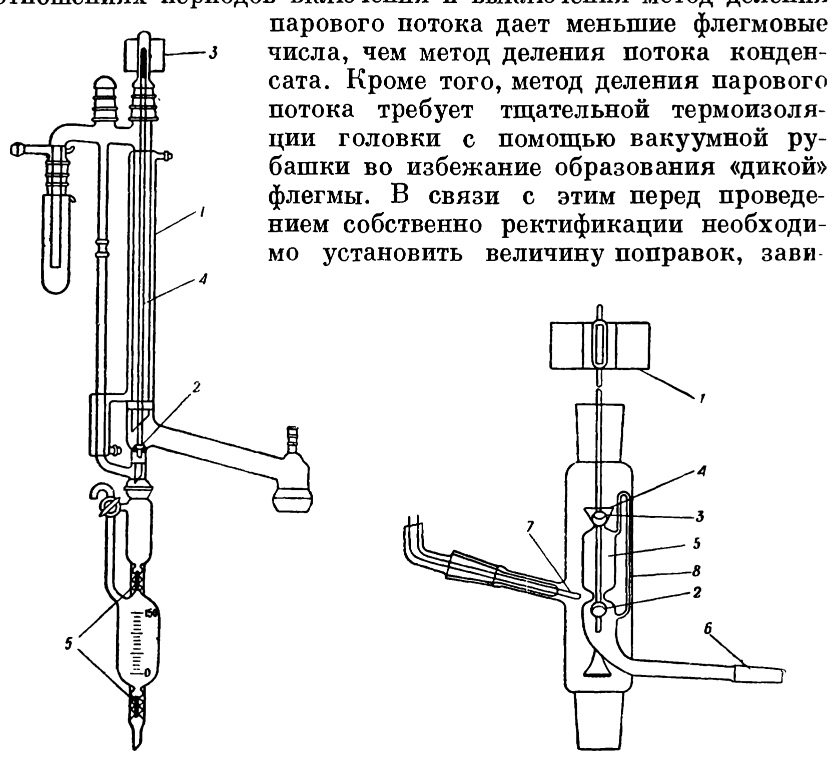



Рис. 310. Головка Кизельбаха для ректификационной колонки, работающая по методу деления потока конденсата.

*1* — конденсатор; *2* — шариковый клапан; *3* — соленоид; *4* — стержень клапана; *5* — клапан.

Рис. 311. Головка по Штаге с двойным клапаном для ректификационной колонки.

Большее распространение получил метод деления потока конденсата, при котором применяют как шариковые или конические клапаны, так и качающиеся устройства (стержни и воронки) с электромагнитным приводом. На рис. 310 показана принципиальная схема устройства с применением клапанов [71]. Под-

нимающиеся пары конденсируются в конденсаторе *1*. При закрытом шариковом клапане *2* конденсат полностью стекает обратно в колонку. С помощью соленоида *3* стержень *4* поднимают через определенные промежутки времени, соответствующие заданному флегмовому числу, давая возможность части конденсата проходить через клапан *2* в приемник. Оба клапана *5* служат для запора жидкости (вместо кранов) и могут применяться при рабочих давлениях до 10 *мм* рт. ст. Штаге [72] работал с двойным клапаном, что позволяет непрерывно контролировать отбор равных порций дистиллата (рис. 311).

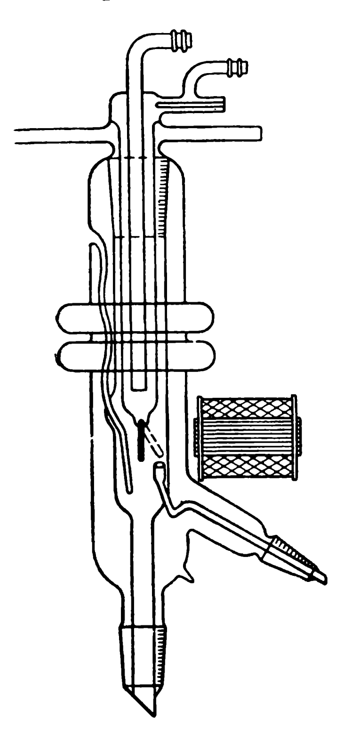


Рис. 312. Головка ректификационной колонки с качающимся стержнем.

Подвод тока к магнитной катушке *1*, находящейся над конденсатором, регулируют с помощью реле времени таким образом, чтобы вначале был закрыт в течение нескольких секунд нижний клапан *2*, а затем (в течение обычно более продолжительного промежутка времени) верхний клапан *3*. Когда последний закрыт, жидкость, поступающая из конденсатора, переливается через воронку *4* и стекает в колонку в виде орошения. При закрытом нижнем клапане и одновременно открытом верхнем происходит заполнение конденсатом находящегося над нижним клапаном сборника *5* до тех пор, пока конденсат не начнет вновь переливаться через воронку, поступая в колонку в виде орошения. Время, в течение которого открыт верхний клапан, должно быть по меньшей мере таким, чтобы сборник *5* успевал полностью заполняться конденсатом. При разрыве электрической цепи соленоида верхний клапан *3* закрывается, а нижний клапан *2* открывается и содержимое сборника *5* стекает в приемник, присоединенный к трубке *6*. Трубка *8* служит для выравнивания давлений. Температуру паров, поступающих из колонки в конденсатор, регистрируют с помощью самописца; датчиком служит термопара *7*, введенная через боковой штуцер. Одновременно с температурой регистрируется момент опорожнения сборника *5*.

Принцип качающегося стержня показан на рис. 312. Жидкость, образующаяся на поверхности конденсатора, расположенного по оси колонки, сначала стекает на подвижный стержень, снабжен-

ный железным сердечником, и затем поступает в виде орошения в колонку. При включении электромагнитной катушки стержень

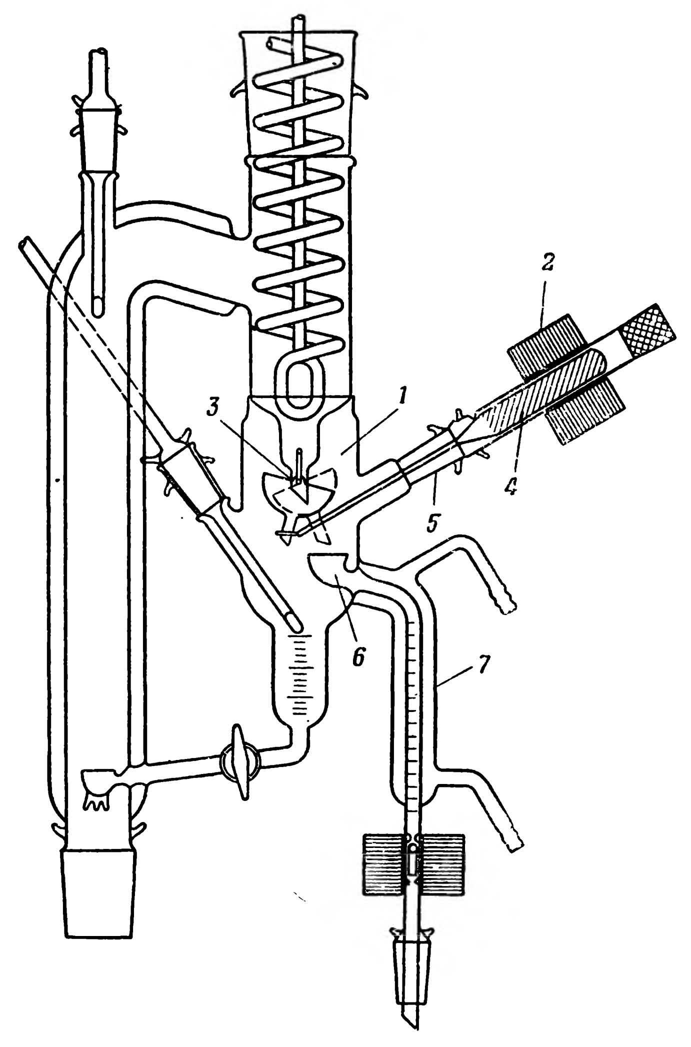



Рис. 313. Автоматическая головка по Крелю с качающейся воронкой для ректификационной колонки по нормалям «дестинорм».

отклоняется и дистиллат начинает поступать в приемник. При больших нагрузках лучше применять качающуюся воронку так, как это осуществлено в автоматической головке, сконструирован-

ной автором (рис. 313). Паровой поток намеренно подводится мимо регулирующего устройства, а конденсатор расположен таким образом, чтобы пары не проникали в пространство *1* и не нарушали работу регулирующего устройства *2*. Качающаяся воронка является съемной благодаря короткому шлифу *3* (на рисунке плохо виден); подвижное устройство с железным сердечником *4* также может быть отсоединено с помощью шлифа *5*. Это обеспечивает возможность в любое время устранять неполадки. Рубашка *7*, расположенная за воронкой *6*, в которую попадает дистиллат, служит для охлаждения низкокипящих веществ и для нагревания жидкостей с высокой температурой плавления. Эта конструкция головки позволяет регулировать флегмовое число с точностью до ±2%.

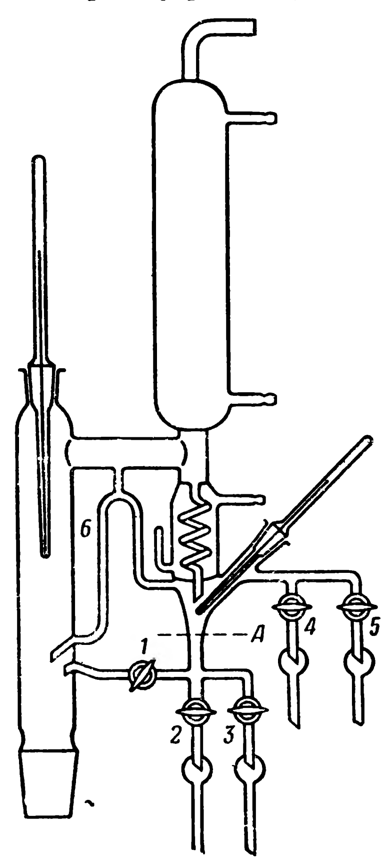



Рис. 314. Головка ректификационной колонки для азеотропной ректификации с расслоением дистиллата.

В случае расслоения конденсата и необходимости отбора дистиллата того же состава, что и пары, выходящие из колонки, применяют метод деления парового потока. Для этого могут быть использованы как описанная выше головка постоянного флегмового числа «Корад», так и различные автоматические модели. Простое устройство для азеотропной ректификации, когда для орошения колонки используют только одну из фаз расслоившегося дистиллата, было описано выше (см. рис. 233). Другая возможная конструкция изображена на рис. 314. Поверхность раздела фаз поддерживают примерно на уровне *A* [14]. При закрытых кранах *2* и *3* и открытом кране *1* тяжелая фаза возвращается в колонку, а отбор проб на анализ можно осуществлять через кран *3*. Наоборот, при закрытом кране *1* легкая фаза перетекает в колонку в виде орошения через сифон *6*, а дистиллат можно отбирать, открывая краны *2* или *3*. С помощью кранов *4* или *5* можно отобрать для анализа пробы легкой фазы. Другие спе-

циальные конструкции головок, как, например, для низкотемпературной ректификации, молекулярной дистилляции и т. п., были подробно рассмотрены в главе 5.

## 7.6 КУБЫ, ПРИЕМНИКИ И СБОРНИКИ ФРАКЦИЙ ДИСТИЛЛАТА

Эти детали ректификационной установки соответствуют началу и концу процесса. В куб загружают ректифицируемое вещество, а в приемнике или сборнике фракций получают очищенный или разделенный на фракции дистиллат.

### 7.61 Кубы

Из числа стандартизованных колб (табл. I/3, см. приложение, стр. 549) длинногорлые колбы в качестве кубов применяют главным образом для дистилляции (рис. 315). Удлиненная горловина

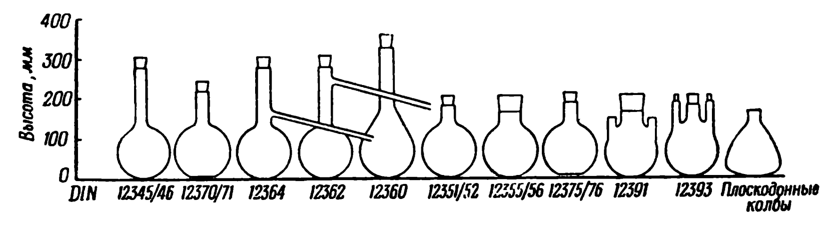



Рис. 315. Стандартизованные колбы с высотой, превышающей 200 *мм*.

служит в этом случае в качестве защиты от уноса брызг. Колбы с плоским дном не следует использовать для вакуумной дистилляции, так как они недостаточно прочны. Наиболее подходящими в качестве кубов ректификационных колонок являются круглодонные трехгорлые колбы с короткой горловиной. Два боковых штуцера со стандартными шлифами NS 14,5 используют для погружения термометра, для загрузки и разгрузки, а также для ввода капилляра, отбора проб и подводки газа или пара через трубку. Боковые тубусы должны составлять с вертикальной осью колбы угол в 20° для того, чтобы оставалось достаточно места при установке соответствующих деталей в случае применения обогревающего кожуха. Целесообразно снабжать колбы крючками для закрепления стягивающих пружинок в шлифовых соединениях: при ректификации возникает избыточное давление в кубе, которое, если не принять мер предосторожности, может вытолкнуть детали, вставленные на шлифах. В тех случаях, когда необходимо в процессе ректификации часто менять термометры или же когда хотят использовать термометры без шлифов, применяют термометрические карманы, в которые для

улучшения теплопередачи заливают немного масла (рис. 316).

Кубы заполняют разгоняемой смесью на $^2/_3$ объема при ректификации под атмосферным давлением и на $^1/_2$ объема при ректификации в вакууме. Необходимый размер куба определяется, таким образом, количеством перегоняемого вещества и номинальным объемом колбы. Стандартные колбы выпускают со следующим номинальным объемом:

| | | |
|---|---|---|
| 25 *мл* | 250 *мл* | 2 *л* |
| 50 » | 500 » | 4 » |
| 100 » | 750 » | 6 » |
| | 1000 » | 10 » |

Для микро- и полумикродистилляции часто необходимы колбы меньших размеров, которые в основном изготовляют с удлиненным дном (см. рис. 135), позволяющим производить отгонку с минимальным кубовым остатком.

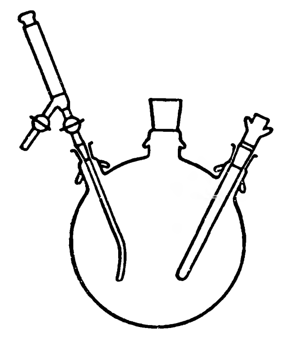


Рис. 316. Трехгорлая колба с пробоотборником и карманом для термометра.

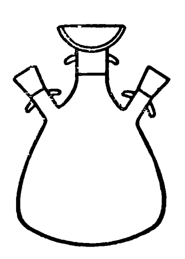


Рис. 317. Плоскодонная колба со сферическим шлифом.

По своей форме удобны колбы с плоским дном (рис. 317). Их преимущество состоит в том, что до конца отгонки поверхность испарения почти не уменьшается, в то время как у круглодонных колб поверхность испарения непрерывно убывает с понижением зеркала жидкости. При непрерывной ректификации применяют колбы, имеющие внутри вертикальную трубку (см. рис. 175), с помощью которой автоматически поддерживается постоянный уровень жидкости и осуществляется непрерывный отбор кубового продукта.

При низкотемпературной ректификации обычно применяют кубы цилиндрической формы, которые легче помещать в сосуды

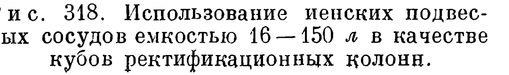


Рис. 318. Использование иенских подвесных сосудов емкостью 16—150 *л* в качестве кубов ректификационных колонн.

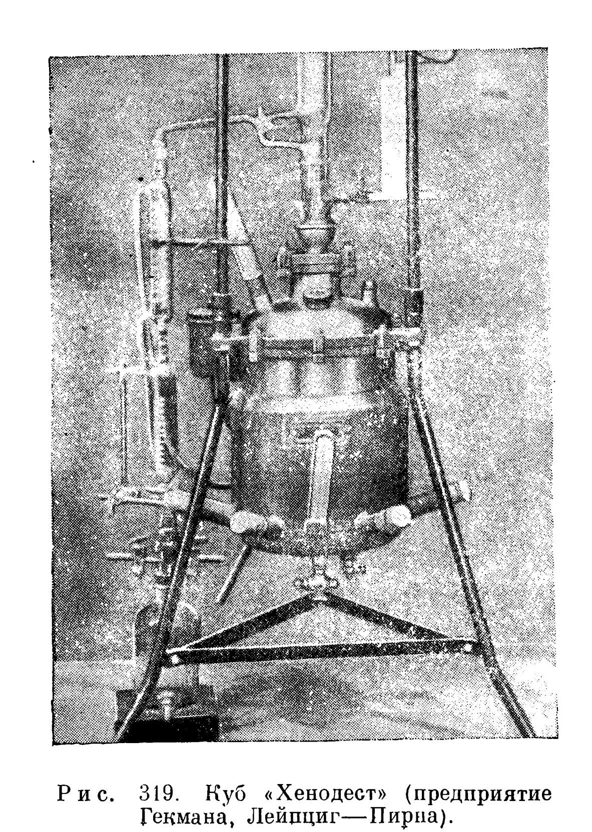


Рис. 319. Куб «Хенодест» (предприятие Гекмана, Лейпциг—Пирна).

Дьюара (рис. 183, 185 и 187). Какая-либо иная форма кубов обусловливается способом подогрева (см. главу 7.7).

Для периодической наработочной перегонки в лаборатории необходимо иметь колбы емкостью более 10 *л*. Для этой цели пригодны подвесные сосуды (рис. 318), выпускаемые емкостью от 16 до 150 *л* [1,5]. Переход к сферическому или конусному шлифу может быть осуществлен с помощью промежуточной вставки. Обогрев подобных больших сосудов производят с помощью водяного пара, теплоносителей или же погружного электрического кипятильника. Для огнеопасных и взрывоопасных веществ применяют кубы из нержавеющей стали V2A. Куб «Хенодест» (⌀ 300) [73] с номинальной емкостью 25 *л* (рис. 319) снабжен несколькими электрическими нагревателями и рубашкой для обогрева при помощи масляной бани. При помощи промежуточной вставки можно и в этом случае осуществить переход от плоского металлического шлифа к сферическому стеклянному шлифу. Если по условиям коррозии необходимо непременно использовать стекло, то наиболее безопасной конструкцией куба является защищенная металлическим кожухом стеклянная колба с баней из расплавленного металла (рис. 320). Подобные колбы выпускают емкостью от 1 до 20 *л* [74]. Стеклянная колба окружена металлическим кожухом, а промежуток между ними заполнен расплавленным висмутом или каким-либо легкоплавким сплавом [1]). Баня из расплавленного металла обеспечивает равномерный подвод тепла; для наблюдения за процессом кипения и уровнем жидкости служат смотровые окна.

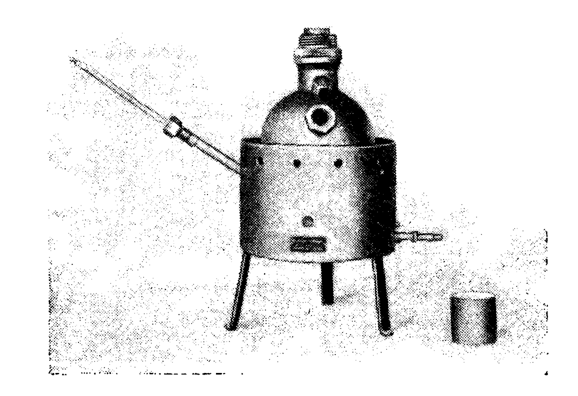
## 7.62 Приемники и сборники фракций дистиллата

В качестве приемника дистиллата можно использовать практически любую колбу (рис. 242). Предпочтительными являются цилиндрические градуированные приемники (рис. 242, *9*), которые позволяют непрерывно следить за количеством отбираемого дистиллата. При работе с веществами, обладающими высокой температурой плавления, подобные приемники снабжают термостатирующим кожухом с заключенным внутри него спускным краном (рис. 321). При аналитических разгонках необходимо также устанавливать холодильник дистиллата и термостатировать приемник, чтобы измерять объем дистиллата при постоянной температуре. Приемники должны быть соединены при обычной ректификации с окружающей атмосферой, а при ректификации в вакууме — с вакуумной линией. Можно рекомендовать устройство, изображенное на рис. 322, в котором имеет место одновременное охлаждение линии присоединения к вакууму [75]. Для отбора

---

[1]) Например, сплавом Вуда.—*Прим. ред.*

Рис. 320. Стеклянная колба с защитным металлическим кожухом и баней из расплавленного металла (германский патент).



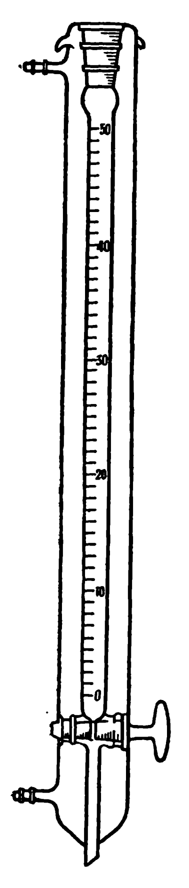



Рис. 321. Приемник дистиллата с термостатирующим кожухом.

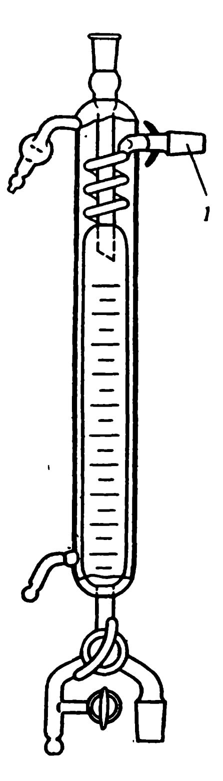



Рис. 322. Приемник с термостатирующим кожухом и охлаждаемым присоединением к вакууму (*1*).

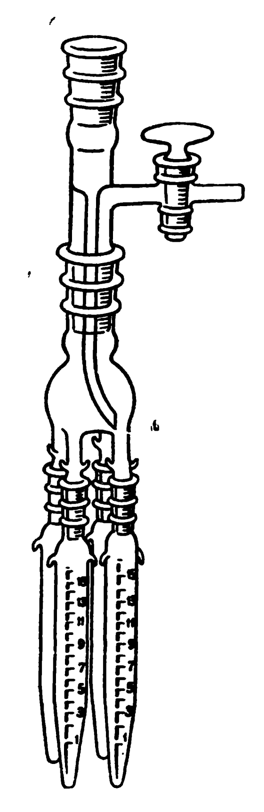


Рис. 323. Приемник Бредта с градуированными бюретками.

четырех фракций без нарушения процесса вакуумной ректификации используют вращающийся приемник Бредта (рис. 242, *11* и рис. 323), для аналогичного отбора семи фракций — приемник Брюля (рис. 242, *12*) с семью сборниками размером 120×30 *мм*. Любое число фракций можно отбирать с помощью форштоса Аншюца — Тиле (рис. 242, *8*) со сменными приемниками (см. главу 7.51). На рис. 324 показан переключающийся вакуумный приемник Штаге, а на рис. 150 и 154— приемники для больших количеств дистиллата, также снабженные газовыми и вакуумными коммуникациями, позволяющими работать без нарушения процесса ректификации. Приемник Рока и Янца [76] выполнен в виде «коровьего вымени» и снабжен магнитным регулирующим устройством

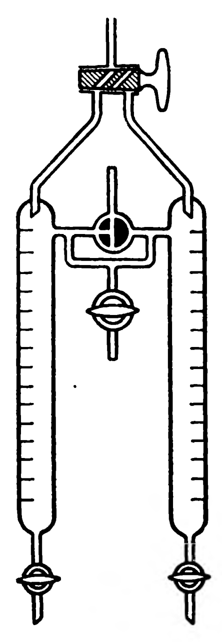


Рис. 324. Приемник Штаге с устройством для переключения.

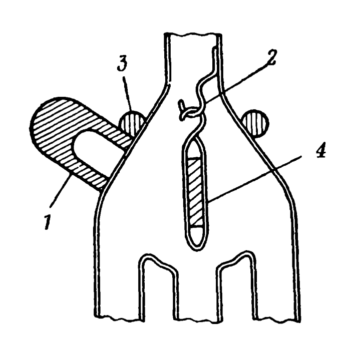



Рис. 325. Приемник Рока и Янца с магнитным регулирующим устройством.

(рис. 325). Магнит *1*, укрепленный на кольце *3*, притягивает висящий на крючке *2* штифт *4* к соответствующей пробирке. Этот приемник обладает также тем преимуществом, что дистиллат не соприкасается со смазкой на шлифах. Для отбора газообразного дистиллата при низкотемпературной ректификации необходимо специальное устройство, показанное на рис. 185—187.

Последнее время все большее значение в технике ректификации приобретают автоматические сборники фракций, аналогичные применяемым при хроматографических работах. Сборники фрак-

ций обычно состоят из вращающихся дисков, на которых по кругу или по спирали Архимеда установлены пробирки (рис. 326). Описаны сборники фракций с количеством пробирок от 50 до 400 [77]. Регулировку отбора осуществляют следующими методами:

1) подсчетом капель;

2) регулировкой объема с помощью сифона или фотоэлемента;

3) переключением через определенные промежутки времени.

Сборники фракций, основанные на подсчете капель, работают таким образом, что падающие капли приводят в действие контактное устройство или фотоэлемент. Получаемые при этом импульсы передаются через реле на счетчик. На шкале счетчика можно фиксировать произвольное число капель, по достижении кото-

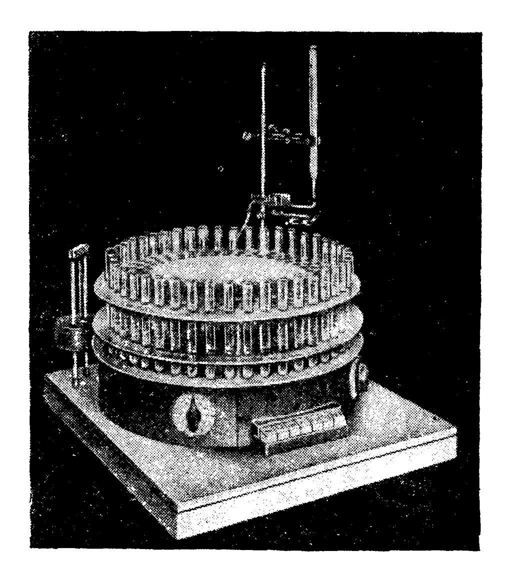


Рис. 326. Автоматический сборник фракций Хайса «Фрактомат Y2».

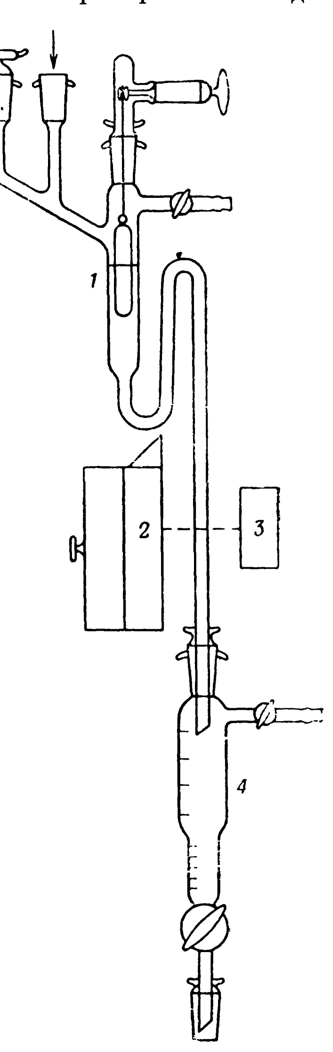



Рис. 327. Сифонирующее устройство Креля с точной регулировкой объема методом погружения цилиндра.

1 — дозирующая трубка с погружным цилиндром; 2 — фотоэлемент; 3 — источник света; 4 — измерительная бюретка.

рого поворотное устройство передвигает стол, подставляя следующую пробирку к месту приема дистиллата. Счетчик возвращается при этом в нулевое положение [78].

При аналитических разгонках обычно отбирают фракции равной величины, фиксируя температуру в момент отбора. Величина фракции определяется величиной загрузки куба и составляет обычно 1—20 *мл*. Для небольших фракций объемом 1—5 *мл* можно применять метод подсчета капель, в то время как для фракций объемом более 5 *мл* целесообразнее использовать

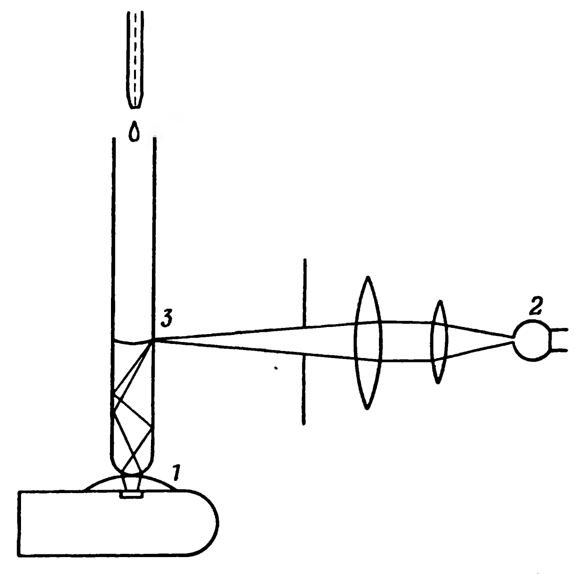


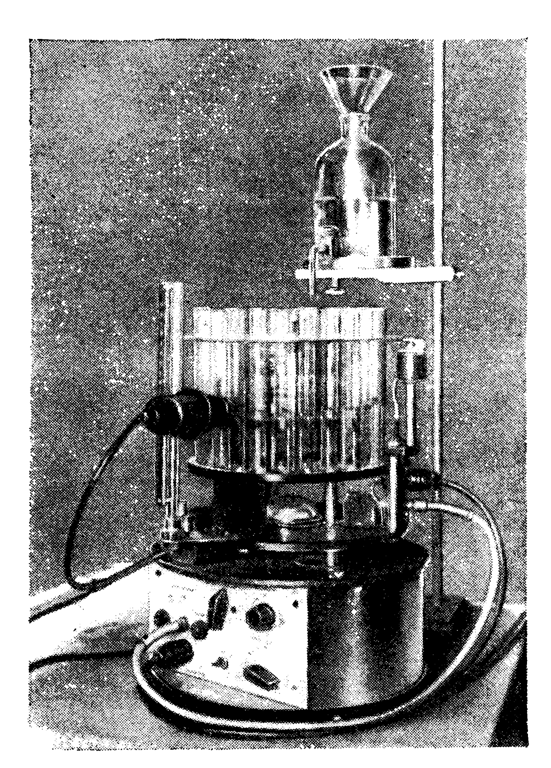

Рис. 328. Фотоэлектрическое управление сборника фракций Грасмана и Дефнера.

1 — мениск жидкости; 2 — источник света; 3 — стеклянная кювета с фотоэлементом.

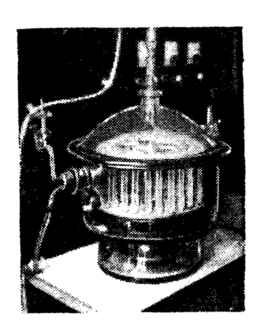
принцип сифонирования (рис. 327). Мерный сосуд *1* снабжен изогнутой трубкой, через которую жидкость сифонируется по достижении уровня перелива. Поток жидкости проходит при этом мимо фотоэлемента (*2*, *3*), дающего импульс на реле. Последнее срабатывает с запозданием в несколько секунд, заставляя поворачиваться стол. Сборник фракций, предложенный автором, имеет сосуд *1* с сифонной трубкой, снабженной подвижным грузом в форме цилиндра; с помощью последнего можно устанавливать желаемый объем с точностью $\pm 0{,}1$ *мл*, чем устраняется необходимость замены сосудов с сифоном при изменении величины фракций.

Работа полностью автоматизированного сборника фракций Грасмана и Дефнера [79] основана на использовании фотоэлемен-

та. При помощи непосредственного измерения объема в пробирке можно устанавливать любую величину фракций от 0,5 до 8,0 *мл* с точностью до одной капли (0,03 *мл*). Регулировку объема осуществляют, поднимая или опуская источник света *2* (рис. 328). Фотоэлектрическое устройство приводит в действие поворотный механизм в тот момент, когда уровень жидкости *3* в пробирке пересекает световой луч, вызывая появление преломленного светового потока в вертикальном направлении. Фотоячейка *1*, расположенная под приемной пробиркой, воспринимает этот интенсивный световой поток в тот же момент. Значительная часть светового пучка, попадающего на мениск, отражается вниз, т. е. в толщу жидкости, и в результате повторного отражения от стеклянных стенок пробирки достигает ее выпуклого дна, играющего роль своеобразной собирательной линзы, дающей направленный пучок света.



Р и с. 329. Сборник фракций Эме с регулировкой по объему или времени.



Р и с. 330. Сборник фракций Креля с регулировкой по объему для работ при атмосферном давлении и в вакууме.

Для малых объемов, порядка 1 *мл*, используют импульс для поворотного устройства, возникающий в результате электрического

контакта между двумя электродами [80]. При этом работают с очень слабыми токами в 0,1 $\mu a$, что делает такой метод пригодным для всех обычных растворителей, за исключением углеводородов. Ошибка не превышает 1%.

При временнóм методе поворотный стол перемещается при помощи электрических контактных часов через установленные интервалы времени. Этот метод требует поддержания строго постоянной производительности колонки, если необходимо отбирать фракции равной величины.

Ряд сборников фракций работает с одновременным использованием различных принципов, как, например, прибор Эме [81], позволяющий регулировать объем с помощью фотоэлемента, а также с помощью переключения по времени (рис. 329). Сборник фракций «Фрактомат Y2» по Хайсу [78] объединяет все три вышеуказанных принципа: можно применять по желанию метод подсчета капель, сифонирующее устройство или переключение по времени. После заполнения последней пробирки прибор автоматически выключается.

Поворотный стол приводится в действие маленьким мотором, пружиной или электромагнитным устройством. Ряд сборников фракций, которые можно сконструировать с применением простых средств, описан Стейном и Мором [82], однако все эти устройства применимы лишь при атмосферном давлении. Для условий ректификации автором разработан прибор, основанный на принципе измерения объема и пригодный также для работ в вакууме. Сборник фракций помещен в вакуум-эксикатор (рис. 330) и снабжен 60 пробирками. После заполнения 30 пробирок раздается звуковой сигнал.

## 7.7 ТЕРМОИЗОЛЯЦИЯ И ПОДОГРЕВАТЕЛИ

Для осуществления перегонки необходимо непрерывно подводить тепло, которое в основном используется для подогрева и испарения перегоняемого вещества. Остальная часть подведенного тепла тратится на термоизоляцию аппаратуры, которая должна работать по возможности в адиабатических условиях. При температурах ректификации до 100° в ряде случаев бывает достаточно хорошей термоизоляции, чтобы избежать самопроизвольной конденсации. При более высоких температурах в слой термоизоляции необходимо помещать электрообогрев.

### 7.71 Подогреватели

При непрерывной разгонке (см. главу 5.223) необходимо подогревать питание до температуры, соответствующей температуре в колонке в точке ввода (см. рис. 172—174, 176). Если эта температу

ра ниже 100°, то во многих случаях достаточно применять змеевиковый теплообменник (см. главу 7.4), обогреваемый при помощи термостата. Можно также пропускать подогреваемую жидкость через змеевик, погруженный в масляную баню с контактным термометром, как это осуществлено в лабораторной ректификационной установке Штаге (см. рис. 176). Устройство для подогрева подаваемой жидкости, принятое в разработанных автором нормалях «дестинорм», позволяет осуществлять регулировку температуры в широком интервале и может быть использовано также в качестве циркуляционного подогревателя (см. главу 5.223 и рис. 151).

Обогрев дистилляционных кубов осуществляют непосредственно газом или электрическим током, или же с помощью теплоносителя. Горелку Бунзена применяют главным образом для обогрева небольших кубов, например при дистилляции по Энглеру (рис. 239) и микродистилляции. Для сильно пенящихся жидкостей обогрев при помощи горелки Бунзена удобен тем, что можно простым поворотом горелки избежать чрезмерного вспенивания разгоняемой жидкости. Кубы больших размеров редко обогревают непосредственно газом, так как это связано с опасностью перегрева и затрудняет точную регулировку температуры. Ввиду этого при работе с газовыми горелками под колбу помещают проволочные сетки с асбестом или же используют воздушную баню [83]. В последнем случае обогрев осуществляется в более мягких условиях посредством нагретых отходящих газов. Конструкция типа дымовой трубы (рис. 331) позволяет эффективно использовать теплоту пламени.

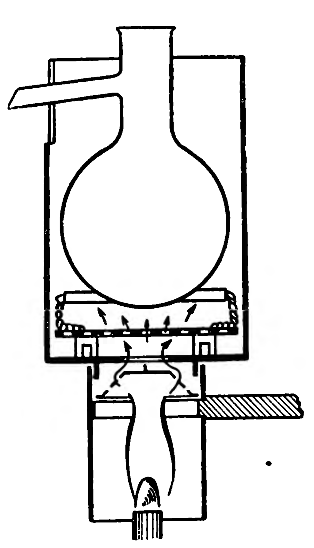
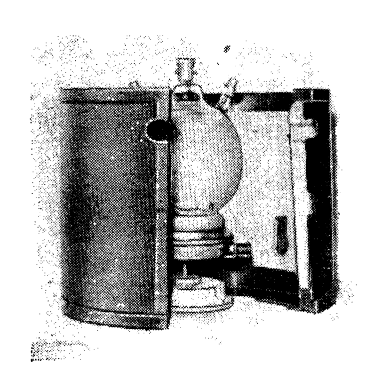


Рис. 331. Обогрев с помощью воздушной бани по Вильке.

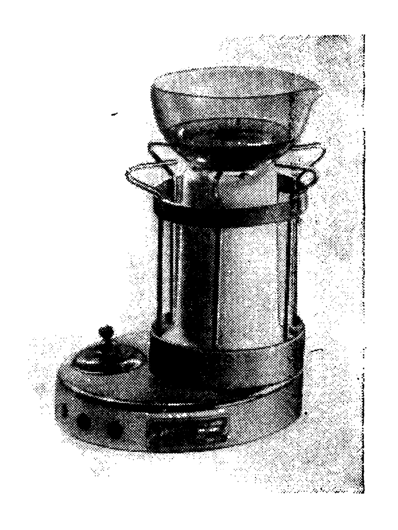
Электроподогрев кубов позволяет осуществлять более надежное регулирование. При этом различают:

1) открытые и закрытые нагревательные элементы;
2) фасонные подогреватели;
3) погружные кипятильники;
4) инфракрасные подогреватели.

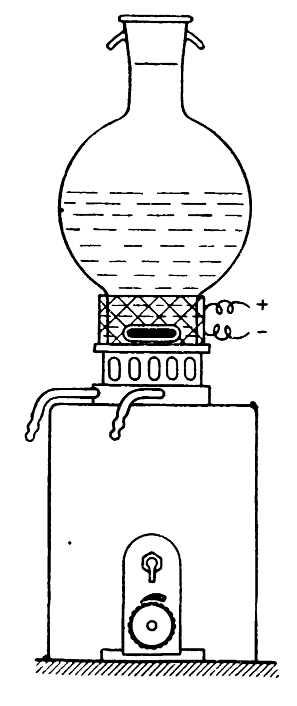
Плоские нагревательные элементы с открытой спиралью удобнее в том отношении, что позволяют легко регулировать нагрузку по перепаду давления в колонке (см. главу 8.4), в то время как нагревательные элементы с закрытой спиралью обладают слишком большой тепловой инерцией, что приводит при указанной системе



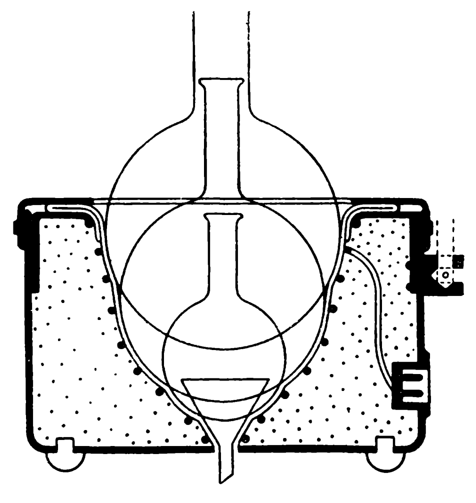
Р и с. 332. Колбонагреватель по нормалям «дестинорм».



Р и с. 333. Электрогорелка Гофмана.




Р и с. 334. Колба с тубусом, обогреваемым ленточной электроспиралью.



Р и с. 335. Универсальный нагревательный прибор для температур до 450°.

регулировки к захлебыванию колонки. В любом случае следует оставлять между колбой и нагревательным элементом воздушный зазор и предусматривать защиту от теплоизлучения (рис. 332). Принцип работы с подогретым потоком воздуха привел к созданию отражательных кипятильников, заменяющих горелки Бунзена. Действие этих подогревателей Клейна [84] заключается в концентрировании испускаемого нагревательным элементом теплового излучения в одной точке над отверстием горелки с помощью отражательного зеркала. При помощи регулирующего устройства (электропереключателя) можно устанавливать температуру. Электрогорелка Гофмана [85] позволяет достигать температуру до 800° (рис. 333).

Под фасонными подогревателями понимают снабженные электроспиралью нагревательные элементы, имеющие форму обогреваемой поверхности (рис. 158). В случае необходимости обеспечивать перемешивание с помощью электромагнитных мешалок хорошо зарекомендовал себя куб ректификационной колонки, имеющий форму, изображенную на рис. 334. Нижний тубус с плоским дном для мешалки снабжен цилиндрическим подогревателем с ленточной электроспиралью. Особая надежность при ректификации огнеопасных и взрывоопасных веществ достигается при применении эластичных обогревающих кожухов, пригодных для колб различных размеров. С помощью спиралей, вплетенных в стеклянное полотно, можно получить температуру до 400°. Плотность прилегания к колбе обеспечивают встроенной системой пружинящих колец (рис. 335). Круглые отверстия в днище предотвращают образование воздушных «мешков» и позволяют применять описанный прибор для подогрева колб с нижним отводом и воронок [86]. Расположение нагревательных элементов непосредственно у стенки колбы обеспечивает хорошую передачу тепла и уменьшает перегревы при кипении, особенно в случае перегонки вязких веществ.

Хорошая теплопередача достигается также и в случае применения погружных кипятильников (см. главу 7.61). В подогревателях этого типа нагревательный элемент помещают в трубку. На рис. 156 показан аппарат для перегонки воды с двумя нагревательными элементами, вставленными в кварцевые трубки со шлифами. Другая возможность состоит в том, что нагревательный элемент соответствующей формы вставляют в карман, устроенный в дне колбы (рис. 336). В кипятильнике Юнге (рис. 337) погружной подогреватель введен по центральной оси сверху и входит нижним концом в карман на дне колбы, предназначенный для обеспечения возможно более полной отгонки. При помещении подобного куба в кожух с термоизоляцией уже нельзя наблюдать за процессом кипения и уровнем жидкости. Непрерывное перемешивание содержимого куба достигается в случае применения колбы с циркуляционным обогревом (рис. 338). На тубус с вставленным нагреватель-

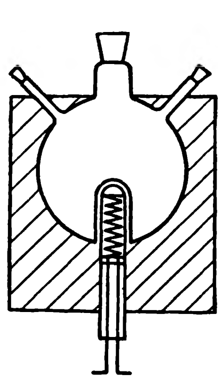


Рис. 336. Колба с наружным подогревателем погружного типа.

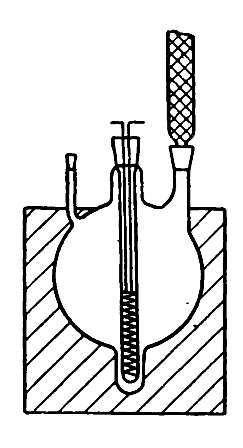


Рис. 337. Колба с внутренним погружным кипятильником Юнге.

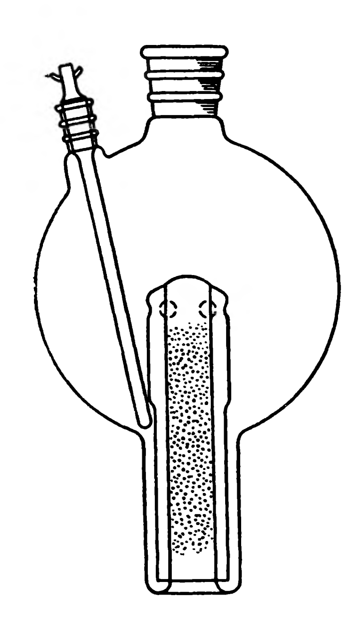


Рис. 338. Колба с циркуляционным обогревом.

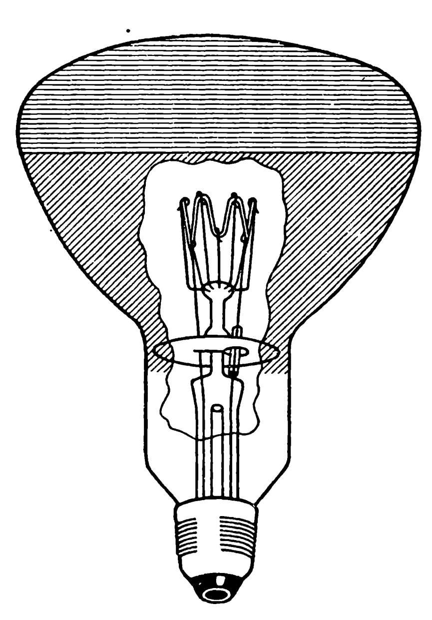


Рис. 339. Инфракрасный светящийся излучатель (Народное предприятие «Берлинский ламповый завод»).

ным элементом наплавлен стеклянный порошок, что обеспечивает равномерное кипение.

Наряду с подводом тепла, основанном на теплопроводности, в последнее время применяют обогрев излучением, обеспечивающий мягкость и равномерность температурного режима. К обогревателю такого типа относится инфракрасный излучатель [87]. Различают светящиеся теплоизлучатели, имеющие форму больших

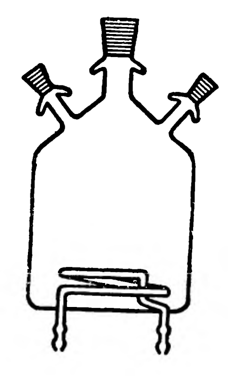


Рис. 340. Куб с нагревательным змеевиком по нормалям «дестинорм».

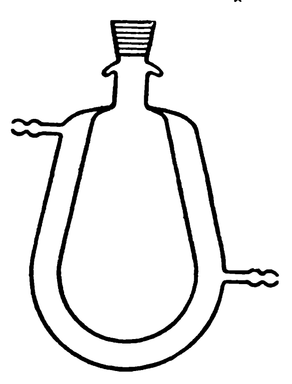


Рис. 341. Куб с обогревающей рубашкой по нормалям «дестинорм».

ламп накаливания и выпускаемые с мощностью 150, 250 и 500 *вт*, и теплоизлучатели невидимых лучей, которые изготовляют из металлических трубок с мощностью до 1000 *вт*. Применяя несколько светящихся теплоизлучателей (рис. 339), можно получать температуры до 300°. Теплоизлучателям невидимых лучей легче придать форму поверхности испарения; они особенно хорошо себя зарекомендовали в применении к микродистилляции. Особое преимущество инфракрасного обогрева заключается в ничтожно малой разнице температур наружной и внутренней стенок стеклянного обогреваемого сосуда.

Обогрев кубов с использованием теплоносителей применяют во всех случаях, когда непосредственный обогрев невозможен и требуется особенно мягкий и равномерный режим нагрева. Так, например, применение обогрева теплоносителем неизбежно в случае отгонки низкокипящего предгона от высококипящей основной фракции, так как в случае непосредственного обогрева возникает резкое повышение температуры после отделения предгона. Работают либо с открытыми жидкостными банями, либо с теплоносителем, который пропускают через змеевик (рис. 340) или рубашку (рис. 341), которыми снабжен куб колонки. Если для получения температур

выше 100° отсутствует пар высокого давления, можно применить перегретый пар (см. главу 6.1). Жидкие теплоносители — парафиновые масла́, глицерин или триэтиленгликоль — нагревают в замкнутом контуре либо с помощью змеевика (рис. 222), либо в термостате. В качестве открытых жидкостных бань можно использовать следующие бани:

водяная баня — для температур до 80°;

маляная баня — для температур до 330° (см. главу 5.32);

баня из расплава солей — для температур 150—550° (см. главу 5.32);

песчаная баня — для любых температур;

баня с жидким металлическим сплавом — для температур выше 70° (см. рис. 320).

Необходимо иметь в виду, что в случае применения песчаной бани трудно регулировать температуру, а при использовании бань из расплава солей или металлов стеклянный куб необходимо вынимать до начала затвердевания расплава во избежание раздавливания. В качестве жидких расплавов в банях применяют следующие сплавы:

| | |
|---|---|
| Сплав Вуда (температура плавления 71°) | 1—2 ч. кадмия<br>2 ч. цинка<br>7—8 ч. висмута |
| Сплав Розе (температура плавления 95°) | 2 ч. висмута<br>1 ч. свинца<br>1 ч. цинка |

Применять ртуть и сплавы с более высоким содержанием свинца не рекомендуется ввиду токсичности их паров.

## 7.72 Термоизоляция

Пары, образующиеся в кубе, должны в общем случае достигать конденсатора в адиабатических условиях, т. е. без подвода или отвода тепла. При температурах до 100° это условие может быть обеспечено применением обычных теплоизолирующих веществ, однако при температурах выше 100° поверх слоя термоизоляции необходимо помещать дополнительный подогрев. Теплопотери в окружающую среду, вызванные конвекцией и излучением, должны быть компенсированы путем подвода соответствующего количества тепла. Вышесказанное относится как к кубу непосредственно, так и ко всем частям аппарата над кубом. Достаточная термоизоляция обеспечивает более четкое и воспроизводимое разделение, а также лучшее использование подведенного тепла (см. главу 4.12).

Для термоизоляции ректификационной аппаратуры применяют:

а) термоизоляционные материалы с малой теплопроводностью;

б) вакуумные рубашки;

в) обогрев циркулирующим теплоносителем [88];

г) электрические нагревательные элементы, расположенные в слое изоляции.

Для простых процессов ректификации, не требующих точной регулировки флегмового числа, в лабораториях в качестве теплоизоляционного материала широко применяют асбестовый шнур. К сожалению, в большинстве случаев применяют слой изоляции недостаточной толщины, в то время как он должен составлять 50—60 *мм*. Целесообразнее использовать в качестве термоизоляции полуцилиндры из стеклянной ваты, которые легко накладывать на изолируемую колонку любой длины (рис. 342). В этом случае термоизоляцию из стеклянной ваты снаружи дополнительно обматывают полоской стеклянной ткани. При использовании магнезии или минеральной ваты необходимо изготовлять кожух из тонкого листового металла для засыпки теплоизоляционного материала. Вышеописанные методы термоизоляции пригодны, однако, лишь при рабочих температурах, не превышающих 60—80°, что полностью относится и к кожуху с воздушной термоизоляцией (рис. 343).

Вакуумная рубашка обеспечивает термоизоляцию при температурах до 150°, если остаточное давление в рубашке не превышает $10^{-6}$ *мм* рт. ст. [89]. Если требуется обязательное наблюдение за процессом ректификации, то необходимо непрерывно откачивать вакуумную рубашку при помощи диффузионного насоса, так как в колонках с вакуумной рубашкой, выпускаемых для продажи, указанный вакуум соблюдается редко. Для уменьшения теплопотерь в результате излучения вакуумные рубашки колонок обычно серебрят изнутри. При этом оставляют просвет шириной 5—10 *мм* для наблюдения процессов, протекающих внутри колонки. Теплопотери за счет излучения могут быть уменьшены также путем помещения внутрь вакуумной рубашки металлических цилиндров или свернутой алюминиевой фольги (экранирование). Разную величину линейного температурного расширения внутренней и наружной стенок вакуумной рубашки компенсируют устройством кольцевых компенсаторов на наружной трубке (рис. 344) или же спирального участка на внутренней трубке (рис. 262). Колонки диаметром менее 10 *мм* и высотой более 500 *мм* рекомендуется, как и при температурах выше 150°, обязательно снабжать теплоизолированным электрообогревом поверх вакуумной рубашки. О качестве термоизоляции можно приближенно судить, пробуя рукой наружную стенку, температура которой не должна существенно отличаться от комнатной.

Не рекомендуется применять термоизоляцию в виде кожуха с теплоносителем [обычно паром или термостатной жидкостью (см. главу 7.71)], так как в этом случае при наличии непосредственного теплового контакта с колонкой даже при небольших разно-

стях температур имеет место значительный подвод или отвод тепла к колонке [89]. В результате будет достигнута не термоизоляция колонки, а образование «дикой» флегмы или же испарение флегмы по высоте колонки. Ввиду этого Коллинг и Трамм [90] поместили термоизоляционный слой между стенкой колонки и циркулирующим маслом, а также снаружи колонки.

Надежную термоизоляцию колонок высотой более 500 *мм* и диаметром менее 10 *мм* удается обеспечить лишь применением электрообогреваемого кожуха со слоем термоизоляции достаточной толщины (рис. 345). Особенно необходимо применять этот тип термо-

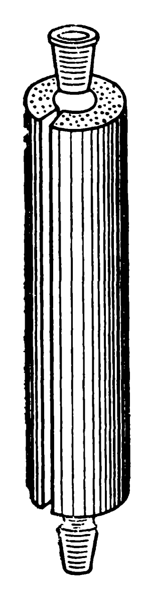


Рис. 342. Применение полуцилиндров из стеклянной ваты для термоизоляции колонок.

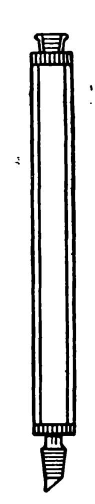


Рис. 343. Колонка с воздушным термоизоляционным кожухом.

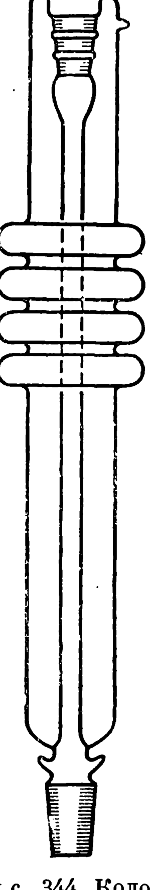


Рис. 344. Колонка с вакуумной рубашкой, снабженной компенсаторами теплового расширения.

изоляции для вакуумных ректификационных колонок. На рис. 346 показаны нагревательные элементы со стеклянным волокном, которые были удачно использованы для термоизоляции кубов и колонки в установке молекулярной дистилляции [91]. Вебер [89] показал, что тепловой поток через стенку колонки не зависит от

того, на каком расстоянии от стенки расположена в слое теплоизоляции обогревающая электроспираль. Расположение электрообмотки непосредственно на наружной стенке колонки не вызывает поэтому каких-либо нарушений[1]).

Не следует, естественно, забывать о наличии температурного градиента по высоте колонки, что вызывает необходимость выполнять обогревающий кожух с несколькими секциями обогрева. Ввиду этого обогревающие кожухи по нормалям «дестинорм» (рис. 345) выпускают длиной 50 *см*, что дает возможность устанавливать необходимую температуру на каждом из участков термоизолируемой колонки в соответствии с температурой в насадке.

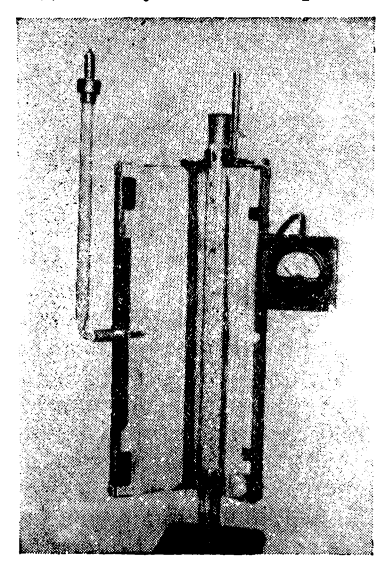


Рис. 345. Разъемный кожух с электрообогревом для ректификационных колонок по нормалям «дестинорм».

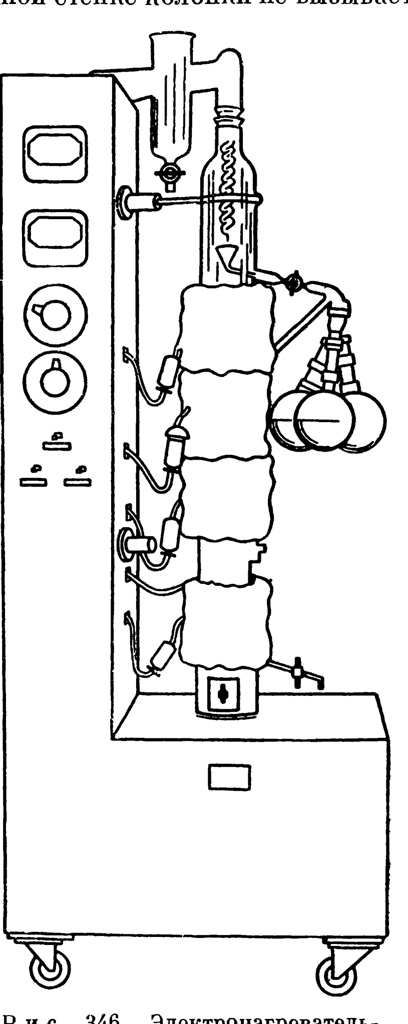


Рис. 346. Электронагревательные элементы со стеклотканью на аппаратуре установки для молекулярной дистилляции.

[1]) Без особой необходимости таким образом поступать не рекомендуется во избежание местных перегревов и возможности поломок в результате термических напряжений.— *Прим. ред.*

Можно рекомендовать поэтому точное измерение температуры внутри колонки с помощью термометров, вставляемых на шлифах, с последующим установлением температуры кожуха на 1—5° ниже[1]). Более совершенная регулировка достигается применением двух электрообмоток, снабженных отдельными реостатами. Температуру регулируют по показаниям двух термометров, помещенных

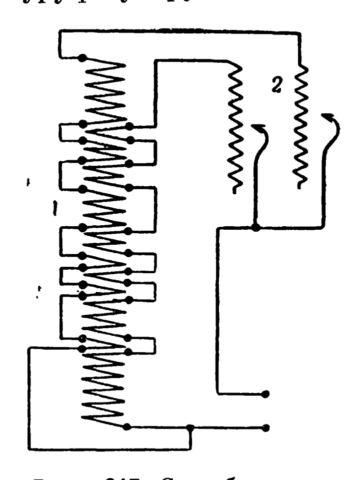



Рис. 347. Способ расположения двух электрообмоток, перекрывающих одна другую, в обогревающем кожухе ректификационной колонки.

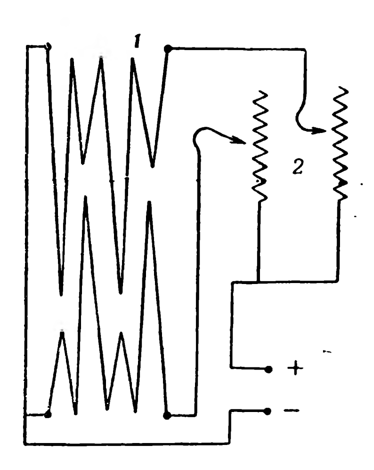



Рис. 348. Схема расположения двух обогревающих электроспиралей, натянутых рядом.

в нижней и верхней частях кожуха непосредственно у обогревающих спиралей. Две вышеупомянутые обмотки могут быть расположены с перекрыванием (рис. 347) или же натянуты рядом (рис. 348) [14]. Схема включения двух обогревающих электроспиралей, создающая три регулируемые температурные зоны, очень подробно описана Розенгартом [92]. Необходимо следить, чтобы спирали были расположены равномерно и не касались друг друга. На рис. 349 изображена принципиальная схема обогревающего кожуха, регулируемого с помощью термопар [93]. Мощность обогрева 85 *вт* (220 *в*, 0,39 *а*) достаточна для получения температуры до 200°; при более высоких рабочих температурах необходима мощность обогрева 100 *вт* (220 *в*, 0,46 *а*). Подобные обогревающие

---

[1]) Значительно удобнее применять для этой цели дифференциальные термопары. Соединяя их с контактным гальванометром, связанным через соответствующий переключатель с различными секциями обогрева, можно автоматизировать поддержание адиабатического режима по высоте колонки, что особенно важно и удобно при периодической ректификации.—*Прим. ред.*

кожухи тарируют, помещая в них колонку соответствующей длины с термометрами, введенными с обоих концов на $^1/_3$ длины. Для различных интенсивностей нагрева измеряют температуры, установившиеся внутри колонки, и берут среднее из показаний обоих

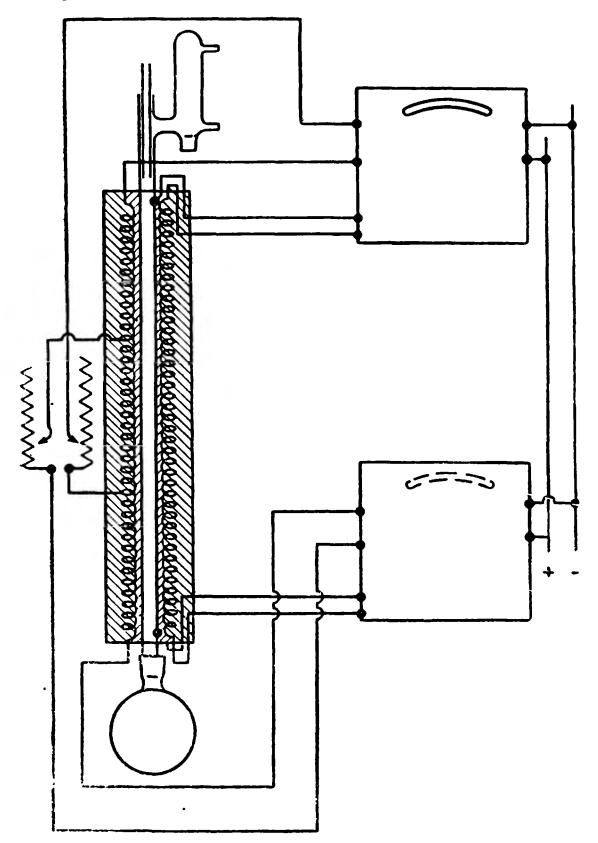



Рис. 349. Схема обогревающего кожуха с термопарами.

термометров. Зависимость температуры внутри колонки от величины нагрева наносят на диаграмму. В табл. 72 приведены результаты измерений Вебера [89], полученные при тарировке обогревающих кожухов. Мощность обогрева соответствует величине теплопотерь, которые имели бы место при работе колонки без внешнего обогрева. Количество потребляемого тепла отнесено к 1 *м* высоты колонки, а эквивалентное этому теплу количество конденсирующихся паров рассчитано по скрытой теплоте парообразования при атмосферном давлении на основании правила Трутона.

*Таблица 72*

**Тарировка обогревающего кожуха для ректификационной колонки**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Температура, °C | 75 | 157 | 219 | 297 |
| Мощность нагрева, *вт* | 14 | 42 | 77 | 114 |
| Количество потребляемого тепла, *кал/м·час* | 9300 | 28 700 | 51 000 | 76 000 |
| Эквивалентное по теплоте конденсации количество паров ректифицируемого вещества, *моль/м·час* | 1,27 | 3,2 | 5,0 | 6,3 |

С помощью вышеуказанной диаграммы можно регулировать реостатом обогрев кожуха в зависимости от температуры внутри ректификационной колонки по показаниям ваттметра или амперметра. Более точная автоматическая регулировка обогрева достигается применением термопар или газонаполненных термометров (см. главу 8.22).

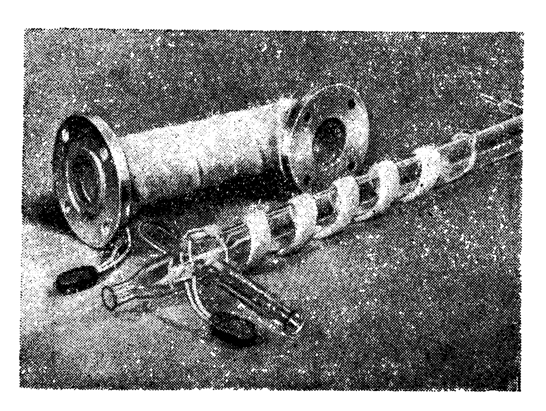


Рис. 350. Электронагревательный элемент в виде ленты на основе стеклоткани.

Термоизоляция необходима также для различных деталей между кубом и колонкой, между колонкой и конденсатором и для участков колонки между отдельными секциями обогревающего кожуха. Если последние не снабдить термоизоляцией, то они начинают играть роль парциальных дефлегматоров, образуя дополнительное количество флегмы. При работе с высококипящими веществами бывает затруднительно выводить пары из колонки. В этих случаях применяют паровые трубки, снабженные вакуумной рубашкой (рис. 304), которые обеспечивают необходимую термоизоляцию при температурах не выше 150°. Для этого с успехом

можно использовать дополнительный обогрев электроспиралями, заплетенными в ленты из термостойкой стеклоткани (рис. 350), которые изготовляют длиной 600—2500 *мм* и шириной 6—90 *мм* [94]. Для них необходима мощность 36—850 *вт*, что при удельной мощности 0,4—1,25 *вт/см*$^2$ позволяет получать температуры выше 400°. Для достижения более высоких температур применяют гибкие спирали, изготовленные из нержавеющей жаростойкой стальной проволоки; они имеют различную длину при диаметре 6 *мм* и предназначены для получения максимальных температур 450 и 800°; удельная мощность нагрева достигает 4,65 *вт/см*$^2$.

При использовании вышеописанных ленточных нагревательных элементов необходимо следить, чтобы не происходило перегрева паров, вызывающего искажение температуры верха колонки. Для предотвращения этого следует предварительно производить такую же тарировку, как и в случае применения обогревающего кожуха. При работе с веществами, имеющими высокую температуру плавления, можно легко поддерживать необходимую температуру соединительных коммуникаций перед приемником дистиллата и самого приемника с помощью описанных ленточных нагревателей.

## 7.8 НАСАДКИ

Применяя беспорядочно засыпанную насадку (см. главу 4.102), стремятся создать необходимую для ректификации возможно бóльшую поверхность, предназначенную для распределения на последней жидкости в виде тонкой пленки (см. главу 4.8)[1]. Долю поверхности насадки, участвующую в массообмене и теплообмене, называют активной поверхностью. Чем мельче элементы насадки, тем больше их поверхность, заключенная в единице объема. Однако при этом соответственно возрастает задержка, что снижает разделяющую способность (см. главу 4.105). Таким образом, приходится идти на компромисс, выбирая оптимальные форму, размеры и материал насадки с учетом всех вышеуказанных факторов.

### 7.81 Разновидности насадок

Были испытаны насадки с элементами разнообразнейшей формы, однако наиболее широко применяются насадки с цилиндрическими элементами. Из насадок нецилиндрической формы можно назвать шариковую и седловидную, используемые преимущественно в лаборатории. Испытаны также следующие типы насадок: нарезанные стеклянные спирали, стеклянная вата, насадка в виде цепочки, скобки, гвозди, полусферы из листового металла и жестя-

---

[1]) Это неприменимо к насадочным колонкам, работающим в режиме эмульгирования.— *Прим. ред.*

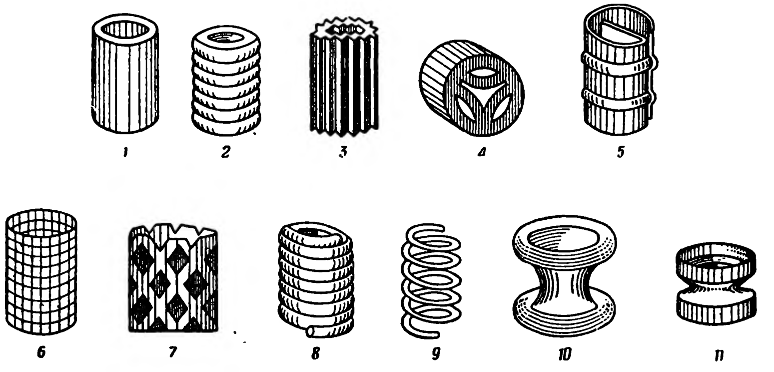



Рис. 351. Элементы насадок цилиндрической формы (типа колец Рашига).

*1* — кольца Рашига, гладкие и матированные; *2* — кольца Рашига с поперечными бороздками; *3* — кольца Рашига с продольными бороздками; *4* — кольца Рашига с перемычками; *5* — кольца «Прим»; *6* — кольца Рашига из проволочной сетки; *7* — кольца «Интос»; *8* — проволочные витки; *9* — спирали Вильсона; *10* — насадка в виде шпулек; *11* — насадка в виде роликов.

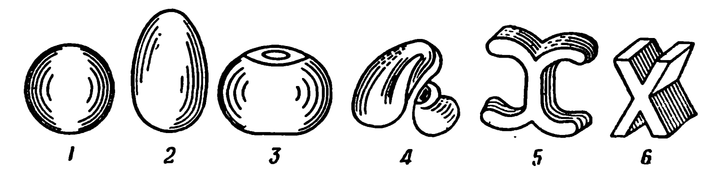



Рис. 352. Элементы насадок нецилиндрической формы.

*1* — шары гладкие и матированные; *2* — сплошные тела по Киршбауму; *3* — бусы гладкие и матированные; *4* — седловидная насадка Берля; *5* — насадка из сдвоенных элементов; *6* — звездообразная насадка.

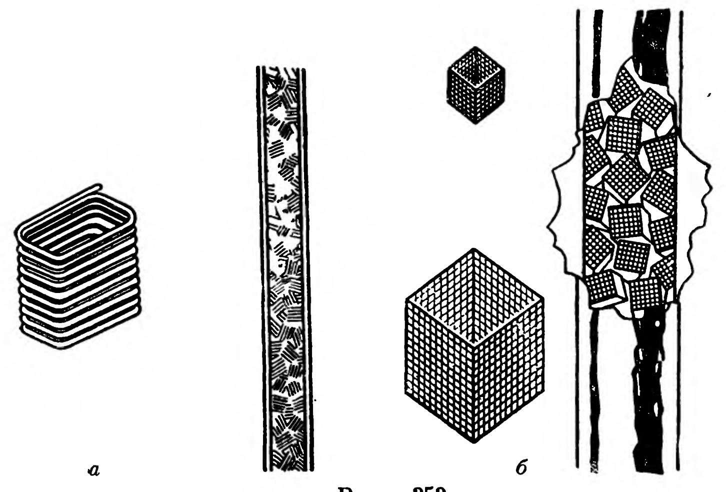



**Рис. 353.**

*а* — насадка «Хэли-пак» по Подбильняку.
*б* — насадка «Окта-пак» по Подбильняку.

ные полуцилиндры с мелкой перфорацией. Как указывалось выше, регулярные проволочные насадки Стедмана, «Хэли-грид» и насадка в виде наклонных пластин (см. главу 7.34) не относятся к типу насыпных насадок. Характеристика различных видов насадок приведена в табл. VII/4 (см. приложение, стр. 594).

Насадки с элементами цилиндрической формы, основным типом которых являются кольца Рашига, показаны на рис. 351 [1]. Ряд насадок нецилиндрической формы изображен на рис. 352. К ним относится также проволочная насадка «Хэли-пак» [95] и насадка «Окта-пак» из проволочной сетки по Подбильняку (рис. 353), а также насадка в виде перфорированных полуцилиндров из жести (рис. 354), обладающих высокой эффективностью.

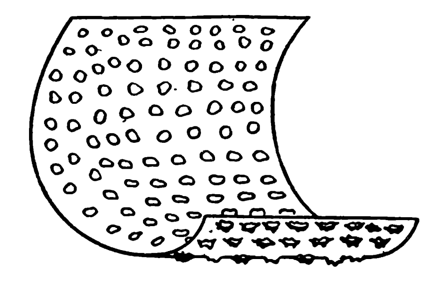


Рис. 354. Насадка из жестяных полуцилиндров с мелкой перфорацией.

В лабораторной практике используют преимущественно следующие виды насадок цилиндрической формы:

кольца Рашига стеклянные (гладкие и матированные), из керамических материалов и из металлов, 2—10 *мм* (рис. 351, *1*);

кольца «Прим» металлические, 2—10 *мм* (рис. 351, *5*);

кольца Рашига из проволочной сетки, 3—10 *мм* (рис. 351, *6*);

витки из стекла и металла, 1,4—10 *мм* (рис. 351, *8*);

спирали Вильсона из стекла, 3—6 *мм* (рис. 351, *9*).

Киршбаум [96] провел исследования с кольцами Рашига размером 25 *мм*, имевшими поперечные и продольные бороздки, с насадкой в виде шпулек 20/25 *мм* и звездообразной насадкой 15/20 *мм*; он установил, что, несмотря на увеличение геометрической поверхности, улучшения разделяющей способности не наблюдается. Следовало бы показать, что этот вывод справедлив и в условиях лабораторной колонки меньших размеров, как это наблюдается для насадки с элементами в виде шпулек и роликов.

Кольца «Прим» обычно изготовляют из металла и используют при сравнительной ректификации, воспроизводящей процесс в производственных колоннах. Для этой насадки имеется весьма ограниченное число измерений ВЭТТ. По Торману [14], ВЭТТ для колец «Прим» 2,5 ×2,2 *мм* совпадает с таковой для проволочных витков 4 ×4 *мм* (табл. VII/4, см. приложение, стр. 594).

Кольца «Интос» до настоящего времени применяют главным образом в лаборатории; в промышленности их используют в основном в промывных колоннах. Эти кольца обладают благоприятной гидродинамической характеристикой, однако следует уточнить возможность изготовления их размером 4 ×4 *мм*.

Спирали из тонкой проволоки по Гроссе-Ётрингхаузу, которые благодаря работам Шульце и Штаге стали известны под названием «брауншвейгские спирали», обладают очень высокой разделяющей способностью. Исследования автора (см. табл. 32) показывают, что эта насадка обладает также сравнительно высокой пропускной способностью. Измерения были проведены на колонке диаметром 22 *мм* с длиной ректифицирующей части 500 *мм*, при орошении водой 400 *мл/час* и продувке воздухом со скоростью 1,5 *м/сек*. Однако эти спирали часто необходимо изготовлять из нержавеющей стали V2A ввиду возможной коррозии; кроме того, изготовлять спирали диаметром и длиной менее 2 *мм* весьма затруднительно, что обусловливает высокую стоимость этой насадки. При диаметре 2 *мм* и менее применяют проволоку толщиной 0,2 *мм*. В зависимости от размеров в 1 *л* объема колонки находится следующее количество отдельных элементов насадки:

| Размер, *мм* | Количество элементов в 1 *л* |
|---|---|
| 2 | ≈ 115 000 |
| 4 | 12 500 |
| 20 | 100 |

Было предложено изготовлять эти спирали также из стекла. Автор провел испытания плотно навитых стеклянных спиралей размером 4 ×4 ×0,3 и 7 ×7 ×0,5 *мм* при атмосферном давлении на эталонной смеси бензол — четыреххлористый углерод. Результаты этих опытов при различных нагрузках приведены в табл. 73.

Под названием «спирали Вильсона» известна стеклянная насадка, элементы которой, в отличие от плотно навитых проволочных спиралей, имеют 3—4 витка с зазором между ними около 0,6 *мм*. Эффективность этой насадки того же порядка, что

*Таблица 73*

**Результаты испытаний насадки из стеклянных спиралей размером 4 и 7 *мм***

Характеристика применявшейся колонки и условий опыта:

| | |
|---|---|
| Высота колонки, *м* | 1 |
| Диаметр колонки, *мм* | 30 |
| Длина ректифицирующей части, *мм* | 920 |
| Флегмовое число $v$ | ∞ |

Состав смеси в кубе: 40 мол.% четыреххлористого углерода [1])

[1]) В смеси с бензолом. — *Прим. ред*

*Продолжение табл. 73*

| Нагрузка, *мл/час* | ВЭТТ, *см* | |
|---|---|---|
| | спирали 4 *мм* | спирали 7 *мм* |
| 100 | 5,2 | 5,4 |
| 200 | — | 6,4 |
| 400 | 5,6 | 8,0 |
| 800 | 6,1 | — |

и колец Рашига равного размера, однако пропускная способность спиральной насадки исключительно высока (см. табл. 32).

Аналогично разрезанным стеклянным «спиралям Вильсона» (табл. VII/4, см. приложение, стр. 594) изготовляют также проволочные спирали, значения ВЭТТ для которых по данным Тормана [14] приведены в табл. 74. Сравнение показывает, что проволочные спирали обладают примерно такой же эффективностью, как и стеклянные кольца Рашига или стеклянные шарики равного размера.

*Таблица 74*

**ВЭТТ для насадки из проволочных спиралей**

| Размер, *мм* | ВЭТТ, *см* |
|---|---|
| 1,6 | 2,5—3 |
| 2,5 | 4 |
| 4,0 | 4—8 |
| 5,0 | 12 |

Из группы насадок нецилиндрической формы в лабораториях обычно применяют следующие:

шарики стеклянные, гладкие и матированные, 3—8 *мм* (рис. 352, *1*);

седловидная насадка из фарфора, специальных керамических масс и проволочной сетки, 4—10 *мм* (рис. 352, *4*);

насадка «Хэли-пак» из проволоки, 1,8—4,5 *мм* (рис. 353*а*);

насадка «Окта-пак» из проволочной сетки, 5,0 и 7,5 *мм* (рис. 353*б*).

Гладкую и матированную шариковые насадки используют прежде всего для препаративных работ. Однако ввиду большого веса сплошных шариков высота колонок с шариковой насадкой ограничена. По данным Шульце и Штаге [97], ВЭТТ для гладких стеклянных шариков размером 3 *мм* в интервале нагрузок от 100 до 800 *мл/час* (плотность орошения 0,204—1,63 $м^3/м^2 \cdot час$) остается постоянной, а матированные шарики размером 7,5 *мм* обладают значительно лучшей разделяющей способностью, чем матированные шарики диаметром 4 *мм* (рис. 355). При этом способ матирования оказывает существенное влияние. Стеклянные матированные кольца Рашига размером 2 *мм* обладают при нагрузках 200—800 *мл/час* (плотность орошения 0,283—1,132 $м^3/м^2 \cdot час$) ВЭТТ, равной 5,3—6,4 *см*. Опыты Шульце и Штаге [97] были проведены при следующих условиях:

Диаметр колонки, *мм* . . . . . . . . . . . 24
Длина ректифицирующей части, *мм* . . . . 600

Эталонная смесь . . . . . . . . . . . . . . . Бензол—дихлорэтан с содержанием бензола 25 мол.%
Флегмовое число $v$ . . . . . . . . . . . . . . $\infty$
Давление . . . . . . . . . . . . . . . . . . . Атмосферное

Седловидная насадка (рис. 352, *4*) обладает наилучшей гидродинамической характеристикой. Каждая часть поверхности

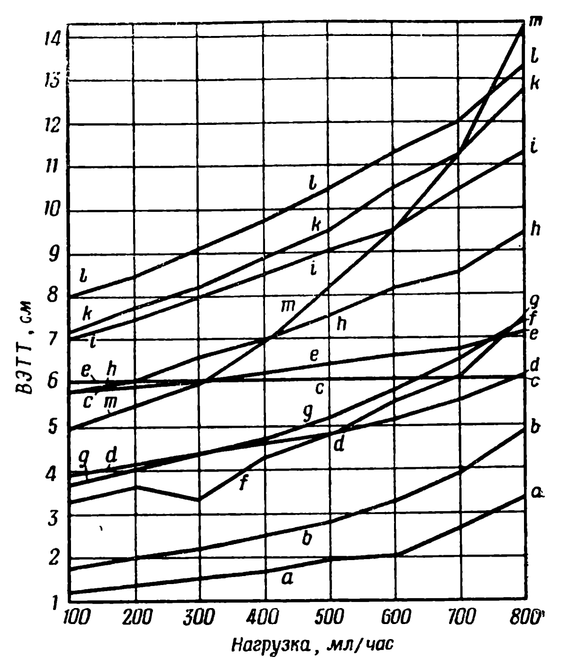



Рис. 355. Зависимость ВЭТТ для различных насадок от нагрузки (по данным Шульце и Штаге).

*a* — спирали (2 *мм*); *b* — спирали (4 *мм*); *c* — стеклянные шарики (⌀ 3 *мм*); *d* — металлическая стружка (1—3 *мм*); *e* — стеклянные матированные шарики (⌀ 4 *мм*); *f* — стеклянные матированные шарики (⌀ 7,5 *мм*); *g* — фарфоровые кольца Рашига (5,5 *мм*); *h* — кольца Рашига (4,5 *мм*); *i* — кольца Рашига (8 *мм*); *k* — кольца Рашига из глины (10 *мм*); *l* — стеклянные спирали (3 *мм*); *m* — кольца Рашига (6,5 *мм*).

седловидных элементов, независимо от ее расположения, имеет соответствующий наклон, что создает благоприятные условия соприкосновения жидкости и паров. Угол растекания жидкости для седловидной насадки составляет 55—60°, а поверхность этой насадки при размере элементов от 4 до 10 *мм* превышает поверхность насадки из колец Рашига тех же размеров на 30—60%. Гидравлическое сопротивление проходу паров у седловидной насадки сравнительно невелико (см. табл. 32); для седловидной

насадки 8 ×8 *мм* оно составляет лишь половину гидравлического сопротивления слоя насадки из колец Рашига тех же размеров. Седловидную насадку легко изготовлять, и ее элементы не имеют острых кромок, что обусловливает их хорошие эксплуатационные качества. Следует отметить, что эту насадку изготовляют также из латунной сетки 100 меш (насадка Мак-Магона) [98]; видоизменением этой насадки является насадка «Инталокс» [99], которая выгодно отличается от седловидной насадки обычной формы бо́льшими поверхностью и свободным объемом, чем обусловлено меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с обычной седловидной насадкой (рис. 356). Для лабораторных ректификационных колонок изготовляют подобную насадку размером 6 и 12,5 *мм*.

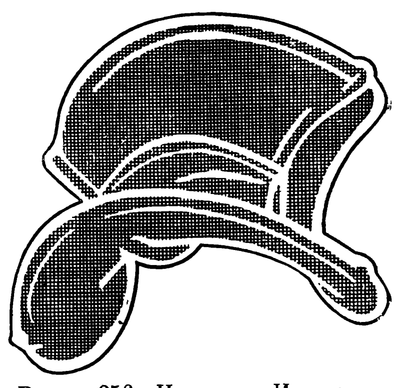


Рис. 356. Насадка «Инталокс».

ВЭТТ для различных насадок нецилиндрической формы, не упомянутых в табл. VII/4 (см. приложение, стр. 594), приведены в табл. 75. Характеристики фарфоровой седловидной насадки (табл. 75) определены автором.

### 7.82 Влияние материала насадки

До настоящего времени не проводились систематические исследования влияния химической природы материала насадки на ее эффективность. В качестве материала для изготовления насадок для лабораторных работ используют прежде всего стекло, фарфор, глину и различные металлические сплавы. Учитывая коррозионную устойчивость в среде агрессивных жидкостей и стоимость, предпочтение обычно отдают стеклу и керамическим материалам. Важным обстоятельством является то, что фарфор после обжига становится твердым и не содержит железа, поэтому исключается возможность его каталитического воздействия на разделяемые вещества. Для обеспечения высокой эффективности непревзойденными являются насадки из нержавеющей проволоки или сетки (сталь V2A). Фукс и Рот [100] успешно применили для разделения смесей воды и уксусной кислоты насадки из сосновой и бальзовой древесины, которые отличаются высокой смачиваемостью. Однако эффективность этих насадок существенно зависела от нагрузки, ввиду чего работали главным образом при скорости паров 0,18 *м/сек*. При применении подобных капиллярных насадок, к которым относятся также насадки из пористой глины, отходов

*Таблица 75*

**ВЭТТ для насадок с элементами нецилиндрической формы**

Эталонная смесь: четыреххлористый углерод—бензол, концентрация 40 мол. %
Длина ректифицирующей части, *мм* . . . . . . . 450
Флегмовое число *v* . . . . . . . . . . . . . . . . ∞
Диаметр колонки, *мм* . . . . . . . . . . . . . . 30

| Тип насадки | Размеры, *мм* | ВЭТТ, *см* | Ссылка на литературу к главе 7 |
|---|---|---|---|
| Перфорированные полуцилиндры из жести | 4 | 1,3—2 | 14 |
| Насадка «Хэли-пак» | 1,8 | 0,5 | 95 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Нагрузка, *мл/час* | 200 | 400 | 600 | 800 |
| Плотность орошения, $м^3/м^2 \cdot час$ | 0,283 | 0,566 | 0,849 | 1,132 |
| Фарфоровая седловидная насадка 4 *мм* | 4,73 | 5,29 | 6,00 | 6,43 |
| 6 » | 6,00 | 6,92 | 8,18 | 9,00 |
| 8 » | 7,50 | 8,18 | 9,00 | 11,24 |
| 10 » | 9,00 | 10,00 | 11,24 | 12,87 |

губки и кокосового волокна, следует иметь в виду, что орошение, подаваемое в колонку, течет преимущественно по внутренним каналам материала насадки и что эти насадки обладают большой задержкой. Вследствие этого применение таких насадок ограничивается узким кругом работ с использованием смесей постоянного состава. Развивая описанные опыты, Фукс [101] ввел понятие «адсорбционной ректификации» и показал ее перспективные возможности (см. главу 6.3). Опыты автора с насадкой, состоящей из цилиндрических элементов 8×8 *мм* из пеностекла, привели к определению ВЭТТ, равной 6,3 *см* при следующих условиях:

Эталонная смесь . . . . . . . . . . . . . . Четыреххлористый углерод—бензол с концентрацией 40 мол.%
Флегмовое число *v* . . . . . . . . . . . . ∞
Диаметр колонки, *мм* . . . . . . . . . . . 30
Длина ректифицирующей части, *мм* . . . . 500

Различную эффективность насадок из проволочной сетки, изготовленной из различных сплавов, Фукс [101] объясняет, основываясь на работах Форсайта с сотрудниками [102], неодинаковой

смачиваемостью и возможностью возникновения адсорбционных эффектов разной величины в зависимости от химической активности этих металлов.

## 7.83 Активная поверхность насадки

Полная геометрическая поверхность насадок (табл. VII/4, см. приложение, стр. 594) не совпадает с величиной активной (смоченной.— *Ред.*) поверхности, участвующей в тепло- и массообмене между жидкостью и паром. Величина активной поверхности всегда меньше геометрической поверхности из-за неравномерного орошения и смачивания, а также вследствие растекания жидкости к стенкам и каналообразования. В табл. 76 приведены размеры

*Таблица 76*

**Геометрическая поверхность, заключенная в 1 *л* насыпных насадок, *м*²**

| Тип насадки | Материал | Диаметр, *мм* | Высота, *мм* | Толщина стенки, *мм* | Поверхность, *м*²/*л* |
|---|---|---|---|---|---|
| Кольца Рашига | Стекло (гладкое) | 4 | 4 | 0,6 | 1,109 |
| Шарики | » | 4 | | | 0,900 |
| Седловидная насадка | Фарфор | 4 | 4 | | 1,500 |

геометрической поверхности, заключенной в 1 *л* различных насыпных насадок.

Для вычисления величины активной поверхности Кауфман и Тодос [103] ввели понятие фактора поверхности $a_f$, который равен отношению активной поверхности к геометрической поверхности. Этот фактор произвольно принят равным 1 для шариковой насадки; фактор поверхности для других насадок определен относительно шариковой насадки. В табл. 77 приведены значения

*Таблица 77*

**Фактор поверхности $a_f$ для различных насадок**

$$a_f = \frac{\text{Активная поверхность}}{\text{Геометрическая поверхность}}$$

| Тип насадки | Фактор поверхности $a_f$ |
|---|---|
| Шарики | 1,00 |
| Кольца Рашига | 0,52 |
| Кольца с перемычкой | 0,75 |
| Седловидная насадка | 1,09 |

$a_j$, определенные в результате обработки многочисленных опытных данных.

Интересно отметить, что фактор поверхности имеет вполне определенное значение для каждого типа насадки и не зависит от размера элементов насадки и весовой скорости паровой фазы. О влиянии плотности орошения на величину фактора $a_f$ в работе Кауфмана и Тодоса не упоминается[1]). Из данных табл. 76 и 77 вытекают существенные преимущества седловидной насадки, обладающей при большей геометрической поверхности также и бо̀льшим фактором поверхности $a_f$.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Krell E., Silikattechnik, 5, 2—7 (1954).
2. Mönch G. Ch., Hochvakuumtechnik, Rudolf A. Lang Verlag, Pößneck (1950).
3. Eitel W. et al., Glastechnische Tabellen, Verlag Julius Springer, Berlin (1932).
4. VVB Westglas, Ilmenau. Technik, 8, 675—680 (1953).
5. Rieger H., Silikattechnik, 4, 339—342 (1953).
6. Pomeroy J. H., Analytic. Chem., 24, 1076 (1952).
7. Kammel H., Silikattechnik, 2, 227—231 (1951).
8. Krell E., Chem. Techn., 4, 200—207 (1952).
9. Katalog VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, Katalog VEB Westglas Ilmenau und Stützerbach, Abt. 4 des Haupt-Kataloges (1950); Katalog Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz (1953); Friedrich F., Das Glas im chemischen Laboratorium, 2 Aufl., Springer-Verlag (1954): Telle W., ABC der Laboratoriumsgeräte, Fachbuchverlag, G. m. b. H., Leipzig (1953).
10. Stage H., Erdöl und Kohle, 3, 377—383 (1950).
11. Krell E., Chem. Techn., 4, 443—450 (1952).
12. Sigwart K., «Destillation und Rektifikation» in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik, Bd. 1, Verlag Urban & Schwarzenberg, München—Berlin (1951).
13. Carney Th. P., Laboratory fractional distillation, Verlag, The Macmillan Comp., New York (1949).
14. Thormann K., Destillieren und Rektifizieren, Dechema-Erfahrungsaustausch Arbeitsmethoden und Geräte (Sept. 1950).
15. Fenske M. R., пат. США 2037316, 4/IV, 1936.
16. Rose A., Rose E. et al., Technique of Organic Chemistry, Volume IV. Distillation, Interscience Publishers Inc., New York (1951).
17. Kuhn W., Chemie-Ing.-Techn., 25, 12—18 (1953); Kuhn W. u. Mitarb.. Chimia, 8, 109—122 (1954).
18. Kuhn W., Helv. chim. Acta, 25, 252—295 (1942).
19. Westhaver C. J., Ind. Eng. Chem., 34, 126 (1942).
20. Donnell C. K., Kennedy R. M., Ind. Eng. Chem.,42, 2327—2332 (1950).
21. Jantzen E., Wieckhorst O., Chemie-Ing.-Techn., 26, 392—396 (1954).
22. Macura H., Grosse-Oetringhaus H., Brennstoff-Chem., 19. 437—439 (1938).
23. Keesom W. H. et al., Physica, 1, 1109—1114 (1934).

[1]) Наличие такой зависимости не вызывает сомнений.— *Прим. ред.*

24. Bruun J. H., Schicktanz S. T., Bur. Standards J. Res., **7**, 851—882 (1931).
25. Stage F., Angew. Chem., Teil B, **19**, 182 (1947).
26. Oldershaw C. F., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., **13**, 265—268 (1941).
27. Hilberath F., Öl u. Kohle, **39/40**, 875—880 (1943).
28. Widmer G., Helv. chim. Acta, **7**, 194—196 (1924).
29. Golodetz A., Chem. Industrie, **35**, 102—108, 141—145 (1912).
30. Lecky H. S., Ewell R. H., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., **12**, 544—547 (1940).
31. Stallcup W. D., et al., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., **14**, 503—505 (1942).
32. Bower J. R., Jr., Cooke L. M., Ind. Eng. Chem., **15**, 290—293 (1943).
33. Podbielniak W. J., Ind. Eng. Chem., **13**, 639—645 (1941).
34. Stedman D. F., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., **33**, 153—161 (1937).
35. Koch H., van Raay H., Chemie-Ing.-Techn., 8, 172 (1950).
36. Bragg L. B., Ind. Eng. Chem., **45**, 1676 (1953).
37. Герм. пат. (по проспекту фирмы «Ernst Haage», Mülheim/Ruhr).
38. Myers J. E., Jones W. J., J. Chem. Soc. (London), **127**, 4—8 (1925).
39. Jost W., Sieg L., Brandt H., Chemie-Ing.-Techn., 25, 291—292 (1953).
40. Huffmann J. R., Urey H. C., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., **29**, 531—535 (1937).
41. Lesesne Sh. D., Lochte N. L., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., **10**, 450 (1938).
42. Podbielniak W. J., герм. пат. 595250, 6/IV, 1934.
43. Benner F. C., Dinardo A., Tobin D. J., Ind. Eng. Chem., **43**, 722—727 (1951).
44. Byron E. S., Bowman J. R., Coull J., Ind. Eng. Chem., **43**, 1002—1010 (1951).
45. Willingham C. B., Sedlak V. A., Rossini F. D., Westhaver J. W., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., **39**, 706—712 (1947).
46. Jost W., Chemie-Ind.-Techn., 25, 356 (1953).
47. Wyman F. W., Barkenbus Ch., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., **12**, 658 (1940).
48. Murray K. E., J. Am. Chem. Soc., 28, 235 (1951).
49. Гельперин Н. И., Хаценко М. С., ЖПХ, **25**, 610—615 (1952).
50. Ирлин А. Л., Брунс Б. П., Журн. аналит. хим., 5, 44—47 (1950).
51. Baker R. H., Barkenbus Ch., Roswell C. A., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., **12**, 468—470 (1940).
52. Williamson L. J., J. appl. Chem., 33—40 (1951).
53. Kuhn W., Ryffel K., Helv. chim. Acta, **26**, 1693—1721 (1943).
54. Jost W., Angew. Chemie, Teil B, 20, 231 (1948).
55. Coenen A., Dissertation, T. H. Aachen (1941).
56. Mair B. J., Willingham Ch. B., J. Res. nat. Bur. Standards., **22**, 519—527 (1937).
57. Toeldte W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **74**, 126 (1948).
58. Hersteller: VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.
59. Friedrichs F., Z. angew. Chem., **33**, 29—32 (1920).
60. Friedrichs J., v. Kruska H., Chem. Fabrik, 7, 284—287 (1934).
61. Mach F., Herrmann R., Chem. Fabrik, 6, 211—213 (1933).
62. Eichhorn E., Untersuchung der Wirkung von Laboratoriumskühlern, Ingenieur-Hauptarbeit, Ilmenau (1955).
63. Krell E., Chem. Techn., 5, 581—587 (1953).
64. Schneider K. W., Schmid Ch., Erdöl und Kohle, 2, 508—510 (1949).

65. Prospekt Jenaer Labor-Destillationskolonnen, VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1953).
66. Prospekt Normag, Hofheim /Ts., Liste 10, Chemie-Ing.-Techn., 26, 231 (1954).
67. Schulz E. O., Glasinstrumentenkunde, Verlag R. Wagner Sohn, Weimar (1937).
68. Lloyd L. E., Hornbacher H. G., Analyt. Chem., 19, 120—122 (1947).
69. Prospekt Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, Normblatt 4040, Bl. 6a (März 1953).
70. Colling F. C., Lantz V., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 18, 673—677 (1946).
71. Kieselbach R., Analytic. Chem., 19, 815 (1947).
72. VFL Wissenschaftliche Mitteilungsblätter, Folge 3.
73. Hersteller: Heekmann-Werk OHG, Pirna—Leipzig.
74. Hersteller: Ernst Haage, Mülheim—Ruhr.
75. Hersteller: Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz.
76. Rock E. L., Janz G. F., Analytic. Chem., 22, 626 (1950).
77. Hersteller: Gerard Pleuger S. A., Anvers.
78. Prospekt über Fractions-Sammler «Fractomat Y. 2»; Hersteller: Kas. Haiss K. G., Jungingen.
79. Grassmann W., Deffner C., Chemiker-Ztg., 76, 623 (1952).
80. Schram E., Analytic. Chem., 25, 1424 (1953).
81. Hersteller: Franz Küstner Nachf., Dresden, Siehe auch Krell E., Chem. Techn., 5, 657 (1953).
82. Stein W. H., Moore S., J. biol. Chemistry, 176, 337 (1948).
83. Hübner G., Chemiker-Ztg., 76, 67 (1952).
84. Hersteller: Edmund Bühler, Tübingen.
85. Hersteller: Dr. Hofmann u. Roth, Stuttgart-Hedelfingen, siehe auch Krell E., Chem. Techn., 7, 599—608 (1955).
86. Hersteller: W. C. Heraeus G.m.b.H., Hanau.
87. Borchert R., Jubitz W., Infrarotstrahler zur Erwärmung, Trocknung und Aushärtung, VEB Verlag Technik, Berlin (1951).
88. Schulze H., Chemie-Ing.-Techn., 23, 565—569 (1951).
89. von Weber U., Chem. Techn., 1, 159—160 (1949).
90. Kolling H., Tramm H., Chemie-Ing.-Techn., 21, 9—14 (1949).
91. Hesteller: Bronwill Scientific Inc., New York.
92. Розенгарт М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, Москва—Ленинград (1951).
93. Rose A., Rose E. et al., Technique of Organic Chemistry, vol. IV, Distillation, Interscience Publishers Inc., New York (1951).
94. Hersteller: W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau, Electrothermal Engineering Ltd., London, VEB Asbestdraht, Berlin—O, 17.
95. Hersteller: Podbielniak Inc., Chicago 11.
96. Kirschbaum E., Destillier- und Rektifiziertechnik, 2 Aufl., Springer-Verlag (1950).
97. Schultze Gg. R., Stage H., Über die Wirksamkeit der neuen Normalkolonne des «Ausschusses für Laboratoriumsdestillation, Fiat—Report N 1133 (23/XII 1947).
98. MacMahon H. O., Ind. Eng. Chem., ind. Edit., 39, 712—718 (1947).
99. Hersteller: U.S. Stonware, Akron/Ohio.
100. Fuchs O., Roth F. H., Chem. Fabrik, 11, 401—406 (1938).
101. Fuchs O., Chemie-Ing.-Techn., 23, 537—540 (1951).
102. Forsythe W. L. et al., Ind. Eng. Chem., 39, 714 (1947).
103. Kaufmann D. J., Thodos G., Ind. Eng. Chem., 43, 2582—2586 (1951).

# 8 АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ УСТАНОВКИ, ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ И РЕГУЛИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Высокую разделяющую способность и воспроизводимость результатов при работе лабораторных ректификационных колонок можно обеспечить, только применяя точные физические методы измерения. Современные методы измерения в физике исчерпывающе рассмотрены Эдером [1] и Крёнертом [2].

При ректификации первостепенное значение наряду с измерением температуры [3, 4] и давления имеют измерения флегмового числа и нагрузки колонки. Определение характеристик полученного дистиллата будет рассмотрено лишь в тех случаях, когда эти измерения проводят непосредственно в процессе ректификации.

Безукоризненная точность измерений является предпосылкой для надежной регистрации и регулирования ректификационных процессов, а следовательно, для их автоматизации. В лабораторной практике используют некоторые методы регулирования, заимствованные из промышленности. Современное состояние техники регулирования кратко рассмотрено в специальном сборнике [5]. Основы автоматического регулирования изложены Шефером [6]. Оппельт [7] приводит систематическое изложение промышленных методов регулирования. Применение методов электроники освещено Кретцманом [8], Паркером [9], а также Маркусом и Зелуфом [10]. Малогабаритные регуляторы более подробно рассмотрены в специальном обзоре [11]; ряд новых устройств и методов, описанных ниже, ограничены кругом лабораторных задач.

## 8.1 АВТОМАТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Во всех современных лабораторных ректификационных установках определенные рабочие процессы автоматизированы. Степень обогрева во многих случаях контролируют контактными термометрами, скорость выкипания регулируют с помощью дифференциальных манометров. Все шире применяют специальные стенды с вакуум-насосами для автоматического регулирования вакуума. Современные исследования направлены на создание полностью автоматизированной ректификационной установки с одновременной регистрацией измеряемых величин, как это частично применяется уже в промышленных установках [12]. Идеальной

была бы установка, в которую можно загрузить разделяемую смесь и через определенное время, необходимое для ректификации, получить продукты ректификации и кривые температур в головке и кубе, а также другие характеристики дистиллата.

Оборудование ректификационной установки периодического или непрерывного действия измерительными приборами и регуляторами зависит от конкретных задач разделения и прежде всего от имеющихся возможностей. На практике различают полуавтоматические и полностью автоматизированные установки, причем под последними понимают установки, в которых все процессы, включая пусковой период, протекают самостоятельно. Понятие «полуавтоматический» лучше было бы заменить выражением «частично автоматизированный», так как при этом имеют в виду, что автоматизирована лишь часть протекающих процессов. Существуют следующие возможности регистрации и регулирования:

I. Полуавтоматическое ведение процесса.

а. Регулирование:

1) обогрева куба с помощью контактного термометра, контактного манометра или газонаполненного термометра (см. главы 8.22 и 8.42);

2) обогрева кожуха при помощи термопар, контактных или воздухонаполненных термометров (см. главы 7.7, 8.21, 8.22);

3) подогрева питания при непрерывном процессе ректификации при помощи контактного термометра (см. главу 8.22);

4) количества питания при непрерывном процессе при помощи склянки Мариотта (см. главу 8.6);

5) скорости выкипания и, следовательно, нагрузки колонки при помощи контактного манометра (см. главу 8.42);

6) вакуума при помощи регуляторов давления (см. главу 8.3);

7) количества охлаждающей воды при помощи сосуда с постоянным уровнем и расходомера (см. главу 8.6);

б. Регистрация (см. главу 8.21) обычно применяется при записи температур верха колонки, питания и куба с применением термопар или термометров сопротивления вместо стеклянных термометров.

II. Автоматическое ведение процесса.

а. Регулирование то же, что и при полуавтоматическом ведении процесса (см. выше), а также дополнительное регулирование:

8) количества питания при помощи небольших дозировочных насосов или же благодаря автоматическому поддержанию уровня в напорном сосуде (см. главу 8.6);

9) флегмового числа при помощи автоматической головки, приводимой в действие механическим или электронным управляющим устройством (см. главы 7.5 и 8.41);

10) отбора дистиллата при помощи автоматических сборников фракций (см. главу 7.6).

в. Регистрация (см. главу 8.21):

1) температуры в головке в зависимости от количества отбираемого дистиллата при помощи самопишущего моста;

2) температуры питания при помощи самопишущего прибора;

3) температуры куба при помощи самопишущего прибора;

4) флегмового числа (косвенным путем) при помощи регистрации разности температур верха и середины колонки;

5) давления при помощи самопишущего прибора для регистрации вакуума.

Хорошим примером полностью автоматизированного прибора является аппарат D 86 по ASTM [13], служащий для автоматической регистрации дистилляционных кривых по типу разгонки по Энглеру. При работе с этим прибором вручную приходится лишь загружать анализируемую пробу, извлекать записанную приборами кривую разгонки и вынимать колбу с остатком вещества. Электрическая схема и внешний вид прибора приведены соответственно на рис. 356*а* и 356*б*. Кроме описанных выше устройств, в этом приборе применены также следующие элементы:

1) специальное нагревательное устройство, которое реагирует на резкие изменения температуры и действует таким образом, что первая капля дистиллата появляется через 5—10 мин. после начала отгонки;

2) автоматическое нанесение отметок времени на кривую разгонки через каждую минуту и каждые 10 мин.;

3) автоматическая регистрация момента отгонки 95 об.% и поддержание в дальнейшем постоянного обогрева;

4) автоматический возврат всех частей механизма в исходное положение после окончания перегонки.

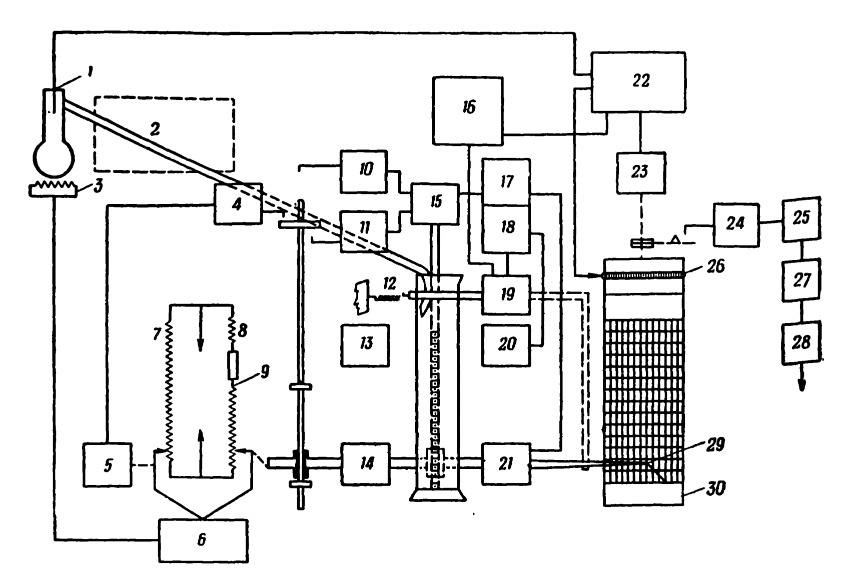
Точность измерения температуры составляет 0,5°; объем измеряется с точностью 0,1 *мл*. Прибор работает при любой заранее установленной скорости перегонки 4, 5 или 9 *мл/мин* и рассчитан на длительную круглосуточную эксплуатацию.

Если учесть, сколько тысяч разгонок по Энглеру производят ежедневно на химических предприятиях, то становится ясно, что разработка аналогичного прибора имеет большое значение. Десять таких приборов без дополнительных приспособлений мог бы обслуживать один человек. Однако наибольшее преимущество этого прибора состоит в том, что он полностью исключает субъективные ошибки, имеющие место при обычных разгонках по Энглеру[1]).

В США в течение ряда лет разработкой полностью автоматизированных лабораторных ректификационных установок занимался Подбильняк. Основное внимание при этом уделялось аппаратуре для аналитических разгонок. Был создан ряд полуавтоматических

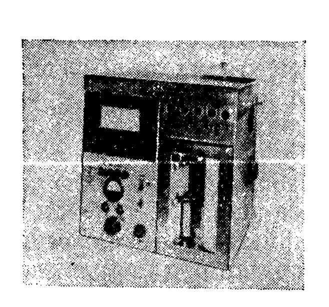
---

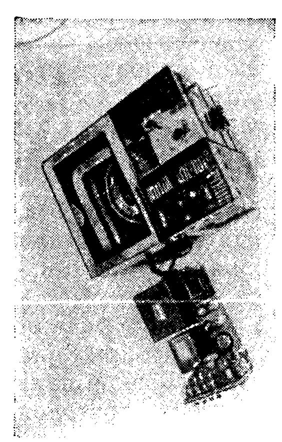
[1]) Широкое внедрение подобных автоматизированных приборов имеет большое значение также и для отечественной промышленности.— *Прим. ред.*




Р и с. 356*а*. Схема полностью автоматизированного дистилляционного прибора D 86 по ASTM.

*1* — термопара; *2* — баня с тающим льдом; *3* — нагревательное устройство; *4* — датчик для регистрации момента отгонки 95 об.% загрузки; *5* — мотор счетчика времени; *6* — регулятор обогрева; *7* — потенциометр для регистрации времени; *8* — потенциометр для измерения объема; *9* — индикатор отгонки 95 об. %; *10* — датчик окончания перегонки; *11* — датчик начала перегонки; *12* — пружина; *13*, *14* — источник света для фотоэлемента; *15* — мотор для измерителя объема; *16* — мотор и пускатель для устройства, фиксирующего время и температуру; *17* — усилитель фотоэлемента в устройстве для измерения объема; *18* — усилитель; *19* — магнитная катушка для записи температур; *20* — фотоэлемент для регистрации первой капли; *21* — фотоэлемент устройства для измерения объема; *22* — электронный усилитель; *23* — мотор для барабана самопишущего прибора; *24* — датчик последней капли; *25* — выключатель; *26* — скользящий контакт потенциометра; *27* — реле; *28* — включатель; *29* — пружина; *30* — барабан для миллиметровой бумаги.





**Р и с. 356*б*. Внешний вид полностью автоматизированного дистилляционного прибора D 86 по ASTM.**

и полностью автоматизированных установок для аналитической ректификации в интервале температур от —190 до 350°. Комбинируя эти установки с прибором «Хромакон» для газовой хроматографии, получают возможность анализировать в течение 15—40 мин. фракции, неразделимые обычной ректификацией, например

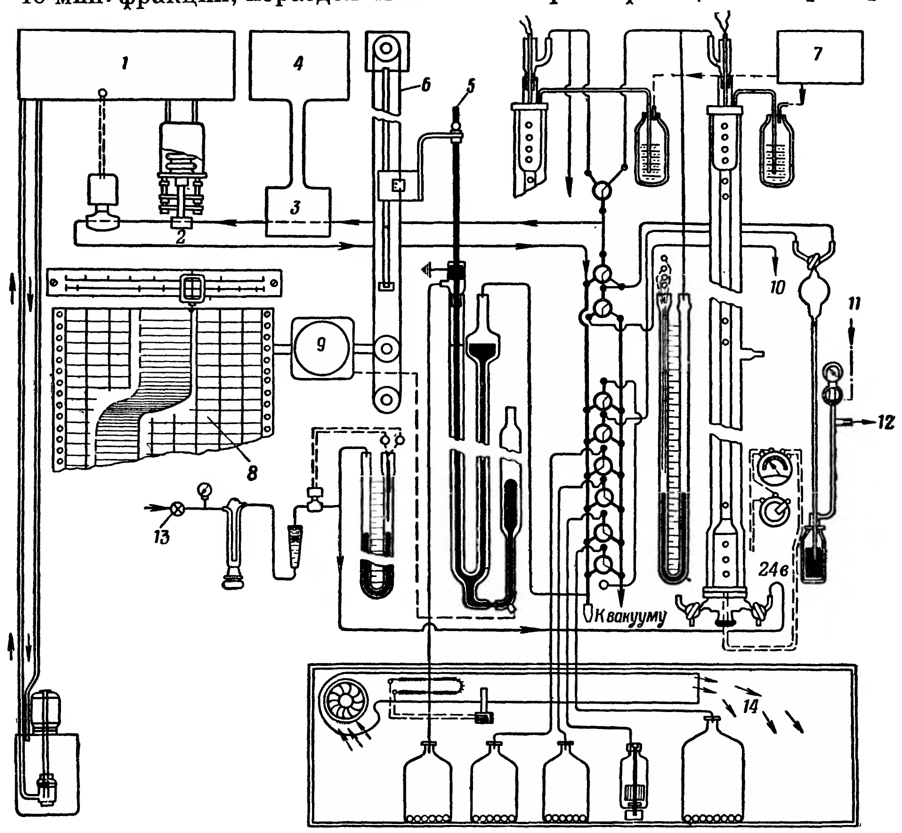



Рис. 357. Схема автоматизированной низкотемпературной ректификационной установки Подбильняка «Термокон» (см. также рис. 189).

*1* — электронное устройство для контроля количества дистиллата; *2* — пары дистиллата; *3* — измерительная ячейка; *4* — измерительный контур для определения электропроводности; *5* — регистрирующий манометр; *6* — передача для привода устройства, передвигающего полоску бумаги; *7* — контроль давления и степени охлаждения орошения; *8* — регистрация теплопроводности; *9* — мотор; *10* — вывод паров; *11* — подача воздуха; *12* — штуцер для продувки; *13* — устройство для автоматического ввода проб газа; *14* — воздушный термостат.

азеотропы или смеси близкокипящих компонентов, с отбором на анализ пробы всего около 3 *мл*.

Газовая хроматография является ценным дополнением к ректификации и может быть принципиально сравнена с экстрактивной ректификацией (см. главу 6.22) [14]. Газовой хроматографии

следует отдать предпочтение перед низкотемпературной ректификацией в тех случаях, когда дело касается анализа небольших количеств газа. Фракции, предварительно обогащенные ректификацией, могут быть доведены методами газовой хроматографии до степени чистоты выше 99,9%. Это особенно важно для получения эталонных веществ. С помощью газовой хроматографии можно также определять чистоту небольших проб, отбираемых при аналитической ректификации. Этим способом удается обнаруживать даже следы примесей в дистиллате.

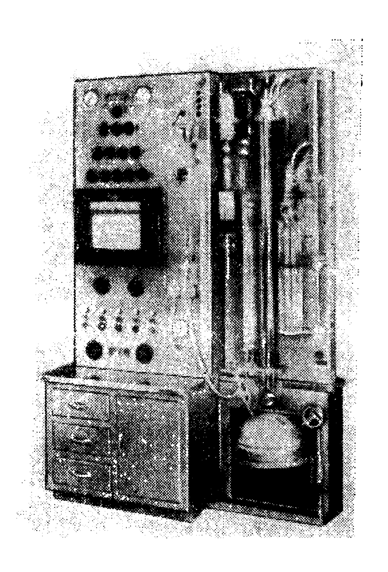


Рис. 358. Автоматическая ректификационная установка Подбильняка серии 3600 «Гипер-кол».

При рассмотрении низкотемпературной ректификации (глава 5.31) была описана автоматизированная установка Подбильняка (см. рис. 189). Схема этой установки с регулирующими и регистрирующими приборами приведена на рис. 357. Аналогичная аппаратура разработана Подбильняком также для ректификации при средних и высоких температурах. Изготовляются колонки с вакуумной рубашкой и металлическим экраном диаметром 8—32 *мм* и высотой от 15 *см* до 3,6 *м*.

На рис. 358 приведена одна из многочисленных моделей, разработанных Подбильняком,— установка серии 3600 «Гипер-кол», предназначенная для работы в диапазоне температур от —40 до 350° при давлениях от 5 до 760 *мм* рт. ст. Схема этой установки приведена на рис. 359. Она включает уже известные нам измерительные и регулирующие устройства:

*а* — регулирование давления,

*б* — регулирование скорости испарения,

*в* — автоматическое регулирование флегмового числа методом деления парового потока,

*г* — регистрацию температуры орошения.

В верхней части колонки (зона *г*) установлена дифференциальная термопара, ЭДС которой регистрируется электронным самопишущим прибором Брауна серии Y153X11V с диапазоном измерений 16 *мв* и тремя переключателями для измерений при 3,2, 1,6 и 0,8 *мв*.

Для облегчения обслуживания установки регистрирующий потенциометр *д* снабжен дополнительным контактом, который можно

установить в любой точке шкалы. При достижении этой точки автоматический регулятор флегмового числа отключается и колонка начинает работать с полным орошением. Одновременно при

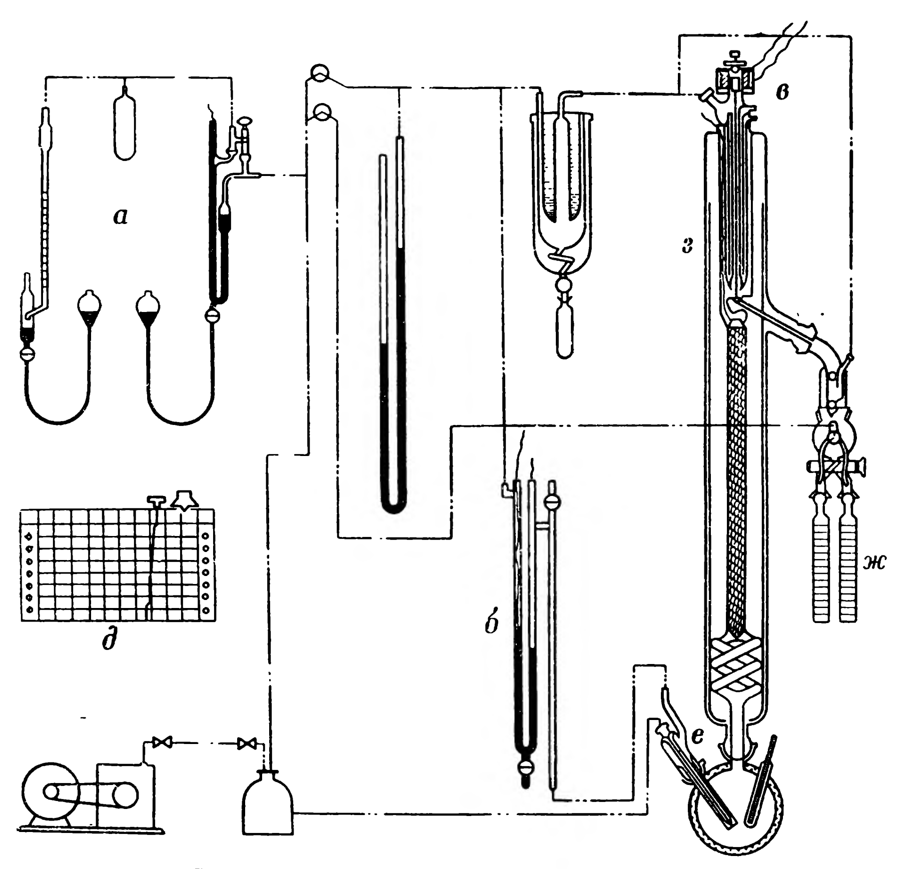



Рис. 359. Схема установки Подбильняка серии 3600 «Гипер-кол».

помощи звукового сигнала обслуживающий персонал предупреждается о необходимости измерения объема дистиллата с нанесением отметки на диаграмме самопишущего прибора и установления передвижного контакта в новом месте шкалы. Чувствительность прибора 2—3 *мкв*, поэтому можно легко регистрировать изменения температуры на 0,05°.

При вакуумной ректификации через кубовую жидкость с помощью капилляра *е* пропускают ток азота с постоянной скоростью. Это предотвращает перегрев кубовой жидкости и повышает чувствительность регулятора давления.

Недостатком описанной установки является применение звукового сигнала в момент заполнения приемника *ж* вместо использования автоматического сборника фракций.

Полностью автоматизированная установка Штаге [15] специально предназначена для препаративных работ (рис. 360). Она была разработана для извлечения чистейших алифатических спиртов $C_{10}$ — $C_{22}$ из их технических смесей, а также для получения чистых эфиров кислот жирного ряда. На рис. 361 приведена схема этой установки, отличающейся следующими особенностями:

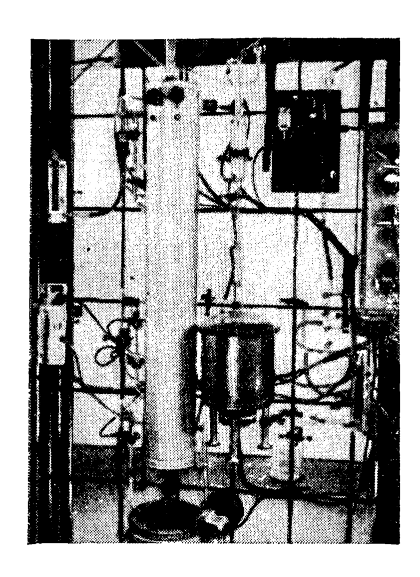


Рис. 360. Автоматизированная установка Штаге «Лабодест-робот» для периодической ректификации.

а) установка включает сборник фракций на четыре пробирки по 250 *мл*, которые помещены в эксикатор;

б) имеется контактный термометр с синхронным моторчиком для установления желаемого температурного интервала отбора фракций;

в) осуществляется автоматическая регулировка температуры обогревающего кожуха по температуре куба или верха колонки при помощи контактных термометров с синхронным моторчиком.

Если, например, оба нижних термометра — в кубе и нижней секции обогревающего кожуха — установлены на 80° и при этом температура в кубе колонки повысилась, то связанные с термометрами синхронные моторчики получают ток до тех пор, пока контакт в термометре куба не будет разомкнут. Таким образом температура контактного термометра кожуха колонки устанавливается в соответствии с повысившейся температурой в кубе колонки. Описанный способ регулировки температуры является наглядным примером того, как с помощью хорошо известных лабораторных приборов можно создать безотказно действующее регулирующее устройство.

Регистрацию температуры в этой установке осуществляют при помощи термометра сопротивления и точечного самописца. Для регулировки вакуума применяют дифференциальный контактный ртутный манометр, реагирующий на изменения давления в 0,1—0,2 *мм* рт. ст.

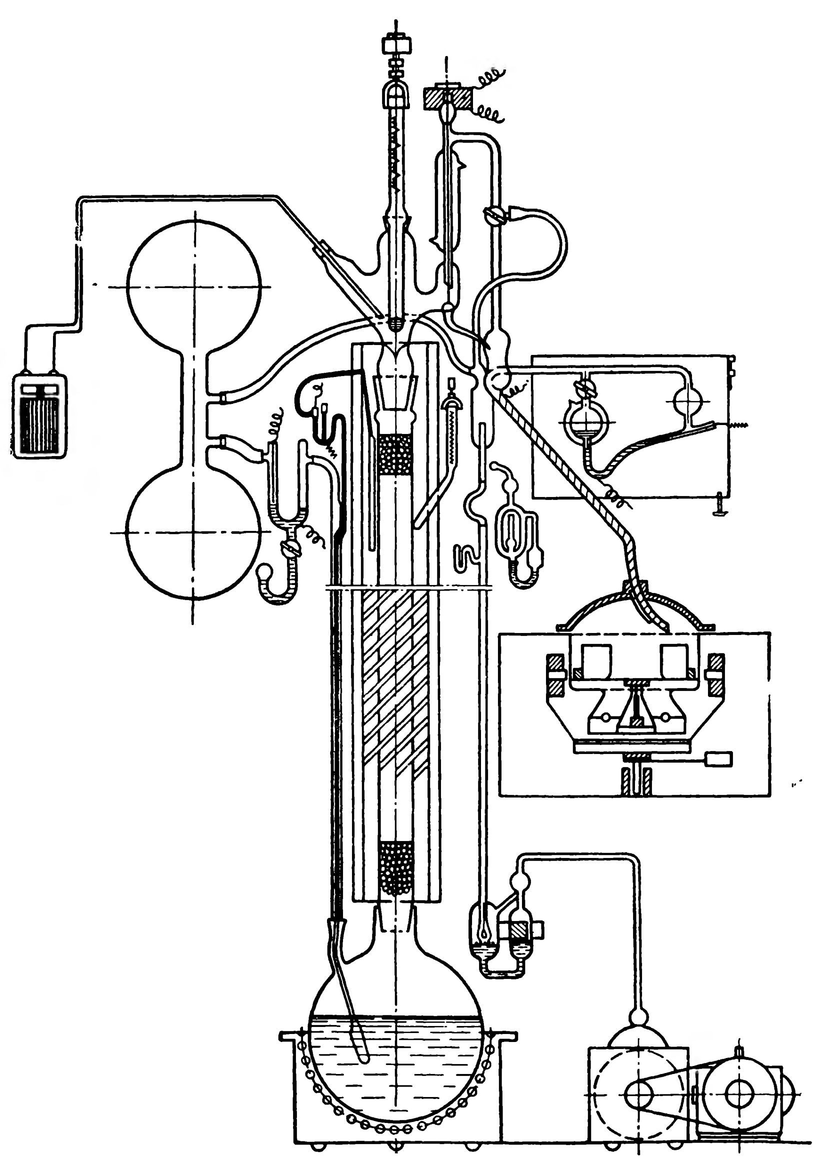


Рис. 361. Схема установки Улусоя—Штаге.

Автоматизированная установка А/56 по нормалям «дестинорм» (рис. 362), разработанная автором, имеет следующие отличительные особенности:

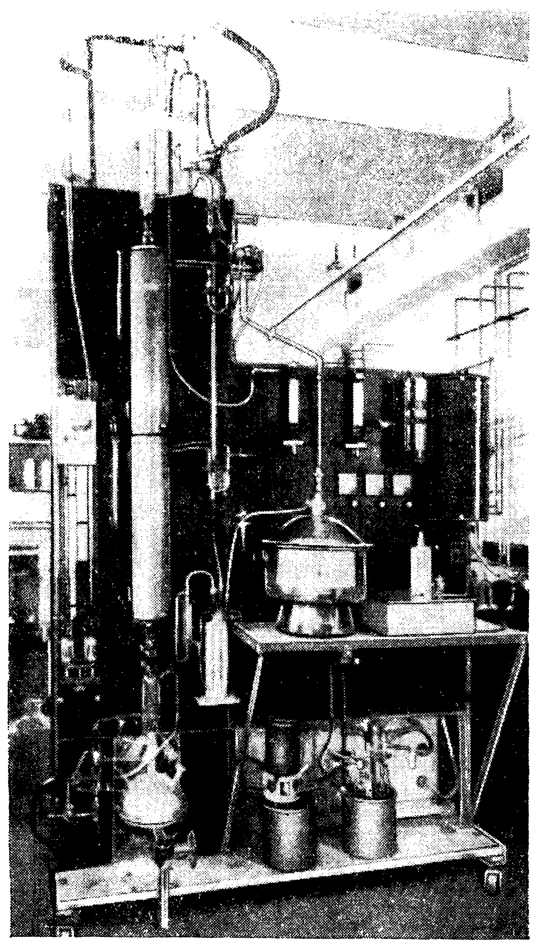


Рис. 362. Автоматизированная ректификационная установка Креля.

1) сферический колбонагреватель, который с помощью держателя можно перемещать по вертикали. Благодаря этому удается достигать большей плотности в сферическом шлифе, которым соединены куб и колонка;

2) измерение количества флегмы, стекающей в куб, и возможность отбора проб из потока флегмы перед кубом при помощи мерника (см. рис. 99);

3) автоматическое электронное регулирование обогрева кожуха по средней (по высоте насадки) температуре внутри колонки (см. рис. 387);

4) автоматическое регулирование флегмового числа при помощи головки, снабженной качающейся воронкой с магнитным приводом и управляемой механическим реле времени (см. рис. 313, 416);

5) автоматический сборник фракций на 60 пробирок, управляемый при помощи специального устройства с подвижным грузом (см. рис. 327, 330);

6) автоматический электронный регулятор вакуума с точностью $\pm 0{,}1$ *мм* рт. ст. с применением термостатирования (см. рис. 402);

7) автоматическое регулирование скорости выкипания и, следовательно, нагрузки колонки при помощи контактного манометра (см. рис. 419);

8) возможность наблюдения за температурой с помощью оптической системы, расположенной на уровне глаза, или запись температуры электронным компенсографом (см. рис. 375).

## 8.2 ИЗМЕРЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

### 8.21 Измерение температуры

Наряду с уже упомянутыми работами Эдера [1] и Крёнерта [2], обширный обзор методов измерения температуры сделан Хеннингом [3]; Вестгоф [4] преимущественно рассматривает способы регулировки температуры в промышленных установках.

При ректификации прежде всего необходимо измерять температуру паров в верхней части колонны перед конденсатором и температуру кубовой жидкости. При работе с веществами, легко разлагающимися при нагревании, наблюдение за температурой в кубе является обязательным. При непрерывной ректификации кроме этого необходимо подогревать питание до температуры, соответствующей точке ввода. Прочие точки измерения температуры находятся в обогреваемом кожухе и (в случае применения обогревающей бани) в жидком теплоносителе или же в потоке греющего пара.

В практике лабораторной ректификации обычно применяют стеклянные термометры, однако при не слишком больших диапазонах изменения температуры предпочтительнее производить измерения с помощью термопар или термометров сопротивления, которые дают возможность автоматически регистрировать температуру[1]).

---

[1]) При наличии соответствующих измерительных приборов можно успешно использовать термопары и термометры сопротивления в широком диапазоне температур.— *Прим. ред.*

Термометры сопротивления пока еще не получили большого распространения в практике лабораторной ректификации из-за сравнительно больших размеров. Однако в последнее время специально для лабораторных работ стали изготовлять малогабаритные термометры сопротивления. Обзор развития техники измерения температур при помощи термометров сопротивления опубликован Винклером [16]. По-видимому, в будущем широкое применение в технике лабораторной ректификации получат термисторы, которые изготовляются из смеси различных окислов. Они имеют очень малые размеры и значительно бо̀льшую чувствительность по сравнению с платиновыми термометрами сопротивления. При этом, однако, во всех случаях важно правильно выбрать точку измерения температуры. Так, в головке колонки температуру следует измерять примерно на 10 *мм* ниже трубки для отвода паров к конденсатору, а в кубе — возможно ниже, чтобы быстрее установить возможность перегрева. В потоке жидкости или пара измерительный прибор помещают по оси потока и хорошо изолируют.

Подробные данные о выпускаемых стеклянных термометрах приведены в DIN 12770. Кроме того, основные требования, предъявляемые к стеклянным термометрам, сформулированы Телле [17] и Фридрихсом [18]. Следует особо отметить изменчивость реперных точек во времени, инерционность и чувствительность к изменению давления у стеклянных термометров [3]. Для обнаружения изменений, которые претерпел термометр во время использования или при длительном хранении, служат вспомогательные отметки. Их наносят за пределами интервала измерения в соответствии с реперными точками (0 и 100°). Например, если у термометра, показания которого в момент установки были точны, точка таяния льда сместилась вверх на 0,2°, то показания этого термометра при других температурах следует уменьшать на 0,2°.

В лабораторных ректификационных установках применяют следующие типы стеклянных термометров.

Термометр для точных измерений (по DIN 12775),

цена деления 0,5° (от —30 до +100°),
» » 1,0° (0—250°).

Комплект из трех термометров по Аллину (по DIN 12776) от 0 до 300°, каждый термометр со шкалой на 100° и ценой деления 0,5° (рис. 363).

Комплект из семи термометров по Аншюцу (по DIN 12777), каждый термометр со шкалой на 50°; крепление шкалы по Рихтеру;

цена деления 0,2° (0—200°),
» » 0,5° (200—300°),
» » 1,0° (300—360°).

Лабораторный термометр для обычных работ (по DIN 12778) с ценой деления 1 и 2°.

Малоинерционный термометр для ректификационных установок (по DIN 12779). Термометр имеет небольшой ртутный шарик и характеризуется высокой чувствительностью; цена деления 0,5—2,0° (в зависимости от диапазона измерений).

Термометр для ректификационных установок со стандартным шлифом (по проекту DIN 12784) (рис. 364).

Термометры для высоких температур изготовляют по DIN 12780 до +625° (рис. 365). Нижним пределом термометров для точных измерений является —30° (DIN 12775). Помимо указанных стандартов, промышленность выпускает большое количество разновидностей стеклянных термометров для специального применения, например угловые термометры со стандартным шлифом для измерения температуры внутри ректификационной колонны. Термометры с соединительным фланцем удобны благодаря своей подвижности, а термометры с капилляром, окрашенным с обратной стороны, облегчают отсчет показаний.

В технике ректификации обычно применяют термометры, у которых капилляр со шкалой запаян в кожух (рис. 363). Для области температур от —58 до 360° термометры заполняют ртутью или ее сплавами[1]); для более низких температур, от —58° до —200°, используют пентан или другую подходящую жидкость. Следует иметь в виду, что за исключением термометра со стандартным шлифом по проекту DIN 12784, все термометры градуируют при полном погружении. Это означает, что при измерениях термометр следует погружать в жидкость, нагретую до определенной температуры, до метки на шкале, соответствующей измеряемой температуре, чтобы весь столбик ртути принял заданную температуру. Термометрические карманы, заполненные маслом, могут вызвать заметные ошибки в измерениях. По Пиатти и Марти [19], погрешности в измерениях с термометрическим карманом невелики

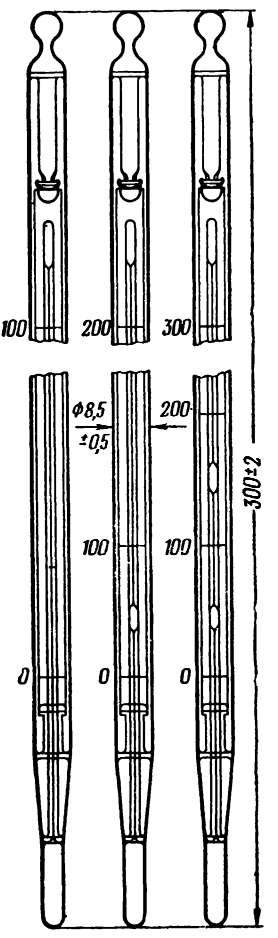



Рис. 363. Комплект из трех термометров по Аллину (DIN 12776) с креплением шкалы по Фуэсу (0—100°, 100—200° и 200—300°).

[1]) В палочных термометрах заполнение ртутью применяют и для более высоких температур (см. выше).— *Прим. ред.*

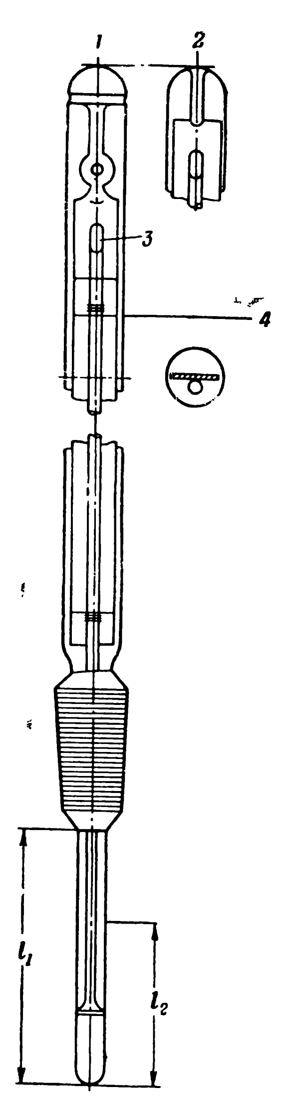



Рис. 364. Термометр для ректификационных установок со стандартным шлифом NS 14,5 (проект DIN 12784).

1 — крепление шкалы по Рихтеру; 2 — крепление шкалы по Штифту; 3 — предохранительное расширение; 4 — последнее деление шкалы; $l_1$ — ножка, $l_2$ — глубина погружения.

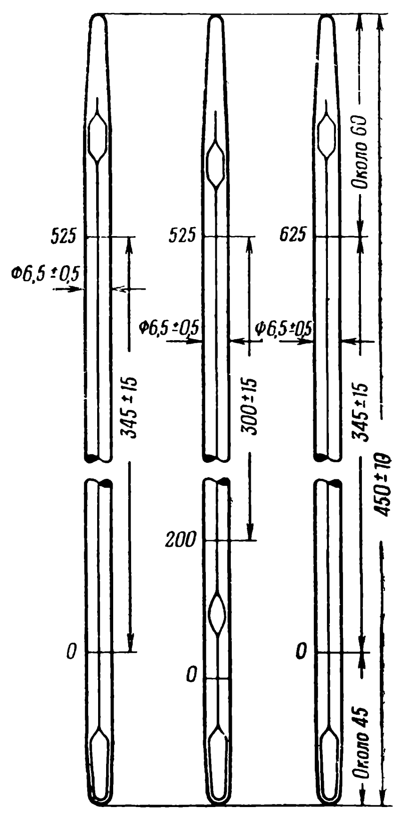



Рис. 365. Палочный термометр для высоких температур (DIN 12780) (0—525°, 200—525° и 0—625°).

Вспомогательные деления при 0°.

в тех случаях, когда шарик термометра погружен непосредственно в масло, служащее для передачи тепла. На практике часто помещают целиком весь термометр по DIN 12775—12779 в поток пара или жидкости, что иногда затрудняет визуальное наблюдение за показаниями. В остальных случаях необходимо вводить поправку на выступающий столбик ртути (см. главу 4.13). По этой причине при ректификации отдают предпочтение термометрам со стандартным шлифом, которые отградуированы при постоянной глубине погружения ножки (от нижнего конца шлифа до ртутного шарика). Предусматриваемый для стандартизации термометр со стандартным шлифом 14,5 (рис. 364) близок по форме к термометру для ректификационных установок по DIN 12779 и имеет характеристики, приведенные в табл. 78.

*Таблица 78*

**Характеристика термометра для ректификационных установок со стандартным шлифом (по проекту DIN 12784)**

Длина ножки $l_1 = 50$ 110 200 *мм*
Глубина погружения $l_2 = 32$ 92 182 *мм*

| Форма изготовления | Интервал измерения, °C | Цена деления, °C | Диапазоны температур, °C | Предельная погрешность калибровки, °C |
|---|---|---|---|---|
| 1 или 2 | От 0 до +110 | 0,5 | | ±0,5 |
| | От 0 до +250 | 1,0 | 0—50 | ±0,7 |
| | | | 50—100 | ±1,0 |
| | | | 100—200 | ±1,5 |
| | | | 200—250 | ±2,0 |
| | От 0 до +360 | 1,0 | 0—50 | ±0,7 |
| | | | 50—100 | ±1,0 |
| | | | 100—200 | ±1,5 |
| | | | 200—300 | ±2,0 |
| | | | 300—360 | ±2,5 |

Промышленность выпускает также подобные термометры со шкалой на 50° и ценой деления 0,1° с изогнутой ножкой. Эти термометры, соответствующим образом отградуированные в специальных палатах измерительных приборов, служат в качестве эталонов для термометров со стандартным шлифом и применяются при точных разгонках. В паспорте указывают глубину погружения и среднюю температуру столбика ртути во время градуировки. Для термометров с ценой деления 0,1°C возможная погрешность изменяется в следующих пределах:

0— 50° ±0,05°
50—100° ±0,05°

| | |
|---|---|
| 100—150° | ±0,2° |
| 150—200° | ±0,2° |
| 200—250° | ±0,5° |

Ввиду того что погрешность измерений для градуированных термометров изменяется в пределах от ±0,2 до ±6° и стекло, из которого они изготовлены, подвержено процессу старения, в лабораториях необходимо производить проверку используемых термометров. Для этой цели, как указывалось выше, часть стандартных термометров имеет вспомогательные метки, позволяющие обнаружить изменения. Термометры других типов необходимо через определенные промежутки времени проверять с помощью контрольного прибора. Подобный прибор Юнге — Риделя (рис. 366)

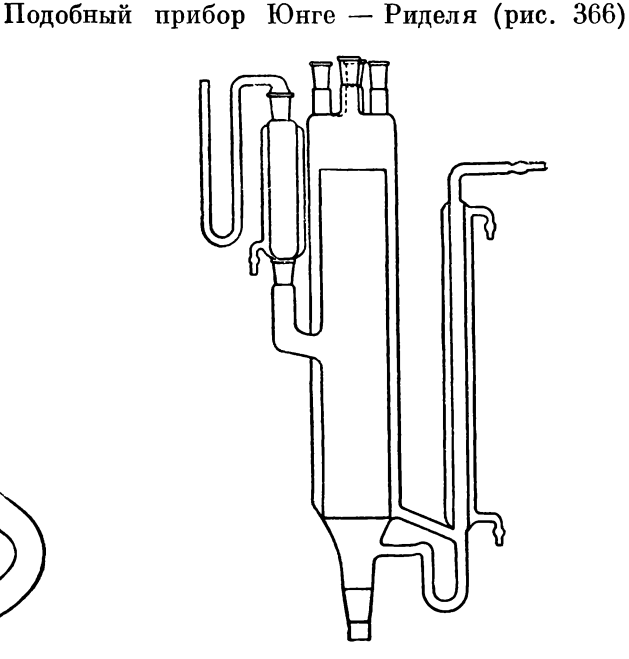


Рис. 366. Прибор Юнге—Риделя для проверки термометров, градуированных при полном погружении.

Рис. 367. Прибор Креля для проверки термометров со стандартным шлифом и термопар.

работает по принципу аппарата Тиле для измерения температур плавления и пригоден для проверки термометров со шкалой до

300°, градуированных при полном погружении. Показания проверяемых термометров сравнивают с показаниями аналогичных термометров, градуированных в специальных приборных палатах. Для проверки термометров со стандартным шлифом автор применял прибор, изображенный на рис. 367. В этом приборе измерения осуществляют в паровой фазе. Вещества, пригодные для измерений при температурах от 34 до 210°, приведены в табл. 79. Для получения более высоких температур используют глицерин или другие высококипящие термически устойчивые вещества, работая в вакууме. Прибор автора позволяет проверять одновременно три термометра со стандартными шлифами. Четвертый термометр должен иметь паспорт специальной градуировки с указанием погрешностей измерения, которые следует учитывать при проверке. Во время проверки температура столбика ртути термометра не должна существенно отличаться от температуры столбика ртути эталонного термометра, при которой производили его градуиров-

*Таблица 79*

**Эталонные вещества для проверки термометров путем измерения температуры паров**

| Вещество | Нормальная температура кипения, °C | Вещество | Нормальная температура кипения, °C |
|---|---|---|---|
| *0—50°* | | *100—150°* | |
| Диэтиловый эфир | 34,6 | Вода | 100,0 |
| Хлористый метилен | 40,67 | Толуол | 110,6 |
| Ацетон | 56,13 | *н*-Бутиловый спирт | 117,75 |
| *50—100°* | | *н*-Бутилацетат | 126,2 |
| Метилацетат | 56,96 | Хлорбензол | 131,69 |
| Хлороформ | 61,0 | *изо*-Амилацетат | 142,0 |
| Метиловый спирт | 64,72 | *150—200°* | |
| Четыреххлористый углерод | 76,69 | Бромбензол | 155,6 |
| Этилацетат | 77,06 | Декан | 174,0 |
| Циклогексан | 80,8 | Анилин | 184,4 |
| | | Этиленгликоль | 197,4 |
| | | *200—300°* | |
| | | Бензиловый спирт | 205,2 |
| | | Нитробензол | 210,6 |
| | | Нафталин | 217,96 |
| | | Дифенил | 254,9 |
| | | Бензофенон | 305,9 |

ку. Если это требование не выполняется, то необходимо вводить соответствующую поправку.

При измерении температуры с помощью электрических приборов вместо стеклянного термометра всегда можно установить термопару или термометр сопротивления. Непрерывная автоматическая регистрация температуры требует обязательного применения электрических методов измерения. Особым преимуществом термопар является возможность проводить с их помощью измерения в небольшом пространстве, например на поверхности стеклянной трубки при пленочной ректификации (см. главу 5.43). Кроме того, применение термопар и термометров сопротивления предпочтительно ввиду их высокой чувствительности и широты диапазона измерения температур, который для термопар приблизительно соответствует интервалу от —200 до 1600°.

Термометры сопротивления обычно изготовляют из платины и применяют для измерения температур от —190 до 630°. Принцип измерения основан на изменении электропроводности термометра сопротивления (имеющего форму пластины, цилиндра, а также проволоки,натянутой в плоскости или в виде спирали) примерно на 0,4% на 1 градус. Это означает, что при точности измерений 0,01° необходимо определять изменения электрического сопротивления на несколько стотысячных долей его первоначальной величины (при 0°). Метод измерения сопротивления выбирают в зависимости от требуемой точности. Следует отметить, что при применении моста Уитстона можно измерять и регистрировать также разность температур [3], что может быть использовано для регулировки обогрева кожуха по температуре внутри колонки и для косвенного контроля флегмового числа.

Применение термисторов в сочетании с компенсографами, как указывалось выше, позволяет достигать точности измерений температуры до $\pm 0{,}001°$ при специальных исследованиях давления паров и фазовых равновесий. Электрическое сопротивление термистора уменьшается при повышении температуры примерно на 4% на 1 градус.

Измерение температуры при помощи термопар основано на возникновении электрического тока в цепи между спаями *A* и *B* (рис. 368, *I*) двух проводников, например железа и константана, если эти спаи находятся при различных температурах.

Для уменьшения необходимой длины термопары между измерительным прибором и термопарой подключают медные соединительные провода, термоэлектродвижущие силы которых взаимно компенсируются. Соответствующая схема включения показана на рис. 368, *II*. При нагревании основного спая *A*, соединенного проводниками одинаковой длины *a* и *b* из различного материала с холодными спаями *B* и *C*, в цепи возникает слабый электрический ток, пропорциональный разнице температур между спаем *A*

и спаями $B$ и $C$; температуру последних следует поддерживать постоянной с помощью тающего льда (0°) или термостата. Возникающую термоэлектродвижущую силу измеряют либо компенсационным методом, либо по отклонению стрелки указывающего прибора [3]. Необходимо учитывать возможность возникновения существенных ошибок измерения в результате излучения и отвода тепла, так как провода термопары являются своего рода охлаждающими ребрами. По этой причине провода должны быть возможно тоньше и их следует в точке измерения припаивать

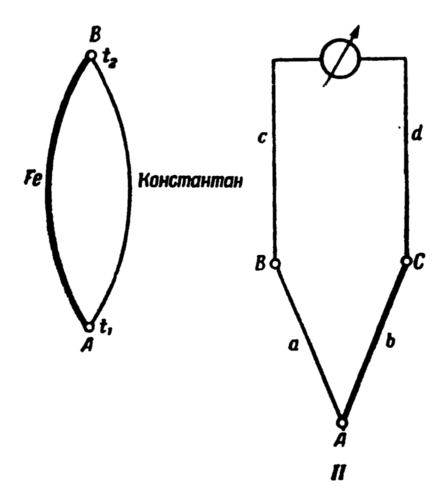



Рис. 368. Схема термопары.

*A* — главный спай (точка измерения температуры); *B*,*C* — вспомогательные (холодные) спаи (термостатированы); *a*, *b*—плечи термопары; *c*, *d* — соединительные провода.

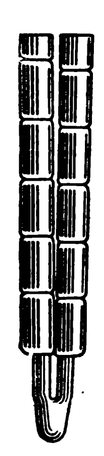
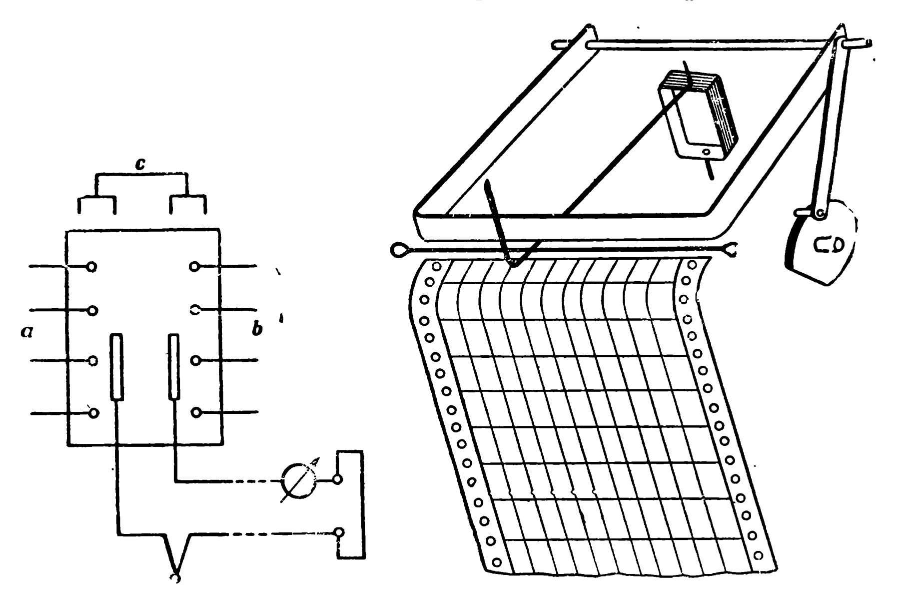


Рис. 369. Термопара с электроизоляционной трубкой из стеатита.

(а не прижимать). После этого термопару следует хорошо электроизолировать и вести к измерительному прибору по возможности в зоне постоянной температуры [19]. До температур 150° провода могут быть соединены пайкой мягким припоем; при более высоких температурах применяют твердый припой или сварку. Для электроизоляции проводов до температуры 200° пользуются лаковыми покрытиями, выше 200° применяют керамические трубки из стеатита (рис. 369). Необходимо иметь в виду, что свойства термопар изменяются со временем, поэтому их следует периодически повторно калибровать (например, при помощи прибора, изображенного на рис. 367).

Так как в каждой ректификационной установке имеется ряд точек измерения температуры, целесообразно применять много-

точечный переключатель термопар в тех случаях, когда нет необходимости в непрерывной записи [3]. Схема переключения приведена на рис. 370. Лучше всего использовать ртутный переключатель, позволяющий обходиться одним холодным спаем, находящимся при постоянной температуре. Провода различных термопар присоединены к контактам *a* и *b* и могут быть по желанию включены в измерительный контур. Другие конструкции многоточечных переключателей описаны Винклером [16], который приводит




Р и с. 370. Многоточечный переключатель для термопар.

Р и с. 371. Принцип «падающей рамки» в приборах для записи температуры.

обширный обзор состояния техники измерений температуры при помощи термопар и термометров сопротивления. В этом обзоре приведены разработанные нормали на термопары и термометры сопротивления. В табл. 80 для интервала температур, представляющего интерес для лабораторной ректификации, приведены термопары, получившие распространение во всех странах; в этом температурном интервале термопары можно использовать и для длительных измерений [16].

Для регистрации измеряемых температур обычно применяют выпускаемые промышленностью одно-, двух-, четырех,- шести- и двенадцатиточечные самопишущие приборы. На рис. 371 изображена схема самопишущего прибора, основанного на наиболее распространенном в настоящее время принципе «падающей рамки», при котором температурная кривая наносится на движущую-

*Таблица 80*

**Величина электродвижущей силы (ЭДС) различных термопар при температуре холодного спая 0°**

| Термопара | Медь—константан DIN 43710 | | Железо—константан DIN 43710 | | NiCr—Ni DIN 43710 | | PtRh—Pt DIN 43710 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Положительное плечо | Медь | | Железо | | Нихром | | Платинородий | |
| Отрицательное плечо | Константан | | | | Никель | | Платина | |
| Измеряемая температура, °C | ЭДС и допустимые отклонения, *мв* | | | | | | | |
| —200 | —5,70 | ±0,5 | —8,15 | ±0,5 | | | | |
| —100 | —3,40 | ±0,3 | —4,60 | ±0,4 | | | | |
| 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — |
| 100 | 4,25 | ±0,3 | 5,37 | | 4,04 | | 0,64 | |
| 200 | 9,20 | | 10,95 | | 8,14 | | 1,44 | |
| 300 | 14,89 | ±0,4 | 16,55 | ±0,4 | 12,24 | ±0,3 | 2,32 | |
| 400 | 20,99 | | 22,15 | | 16,38 | | 3,26 | |

ся ленту в виде точек, отстоящих одна от другой по времени на 2—10 сек. В последнее время для регистрации любых величин, измеряемых электрическим способом, находят применение приборы со световой записью. Эти приборы (рис. 372) записывают измеряемую величину при помощи светового луча. Благодаря обработке новым стабилизирующим препаратом лента становится светоустойчивой и нет необходимости в ее проявлении. В лабораторной практике в случаях, когда не требуется особо высокой точности измерений, обычно применяют простые по устройству переносные универсальные регистрирующие приборы. Эти приборы (рис. 373) могут записывать как силу тока, так и напряжение и отличаются широким диапазоном измерений (15 диапазонов) при точности показаний ±2,5% от измеряемой величины. Передвижение бумажной ленты осуществляется при помощи часового механизма с ручным заводом. Скорость передвижения ленты может быть с помощью сменных шестерен установлена равной 20, 30, 60 или

120 *мм/час*. Часовой механизм имеет 8-суточный завод. Бумажная лента наматывается автоматически. Полезная ширина ленты составляет 70 *мм* [20].

В практике лабораторной ректификации часто приходится работать в диапазоне температур около 200°; из этого следует, что для записи температур с точностью показаний стеклянных термометров можно пользоваться лишь приборами с относительной погрешностью измерений не более 0,1% при абсолютной ошибке 0,25% от

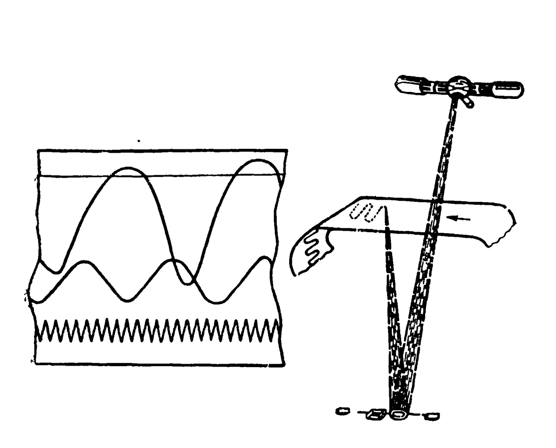


Рис. 372. Прибор со световой записью показаний (Гартман и Браун, Франкфурт-на-Майне).

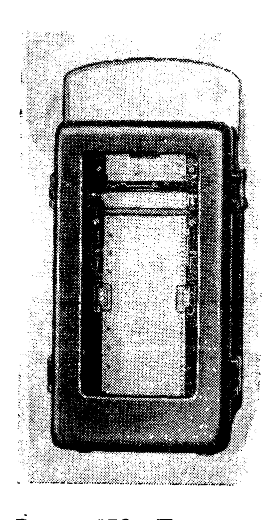


Рис. 373. Переносный универсальный регистрирующий прибор для постоянного и переменного тока (тип RM с 15 диапазонами измерения).

измеряемой величины. Этим условиям удовлетворяют электронные регистрирующие приборы с записью чернилами и компенсационные самописцы. Электронный регистрирующий прибор ERB 216 [21] предназначен для непосредственного присоединения к платиновому термометру сопротивления (100 *ом* при 0°). Этот новый прибор (рис. 374) отличается высокой точностью показаний, которая во всем диапазоне измерений составляет 0,1°; интервал измерений может быть произвольно выбран в пределах между —200 и +550°. В частности, можно установить диапазон в 1° на всю шкалу длиной 120 *мм*. Деления на шкале нанесены почти равномерно.

Так как при большем диапазоне измерений температуры точность измерений превышает точность записи, подобные приборы

в специальном исполнении имеют переключающее устройство, позволяющее измерять отклонения температуры от какой-либо установленной величины. Пусть, например, прибор настроен на диапазон измерений от 50 до 150°, а наибольший интерес представляет контроль температуры питания при непрерывной ректификации в диапазоне 105—115°. Тогда на шкале устанавливают температуру 110°,и прибор начинает записывать отклонение измеряемой

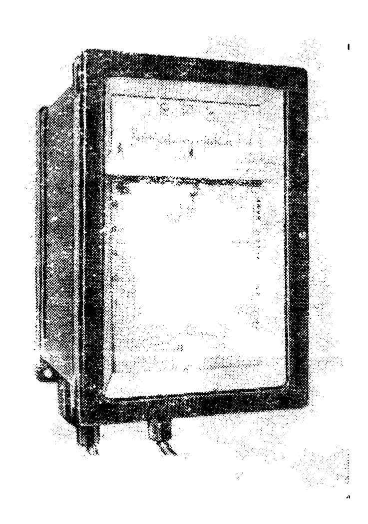


Рис. 374. Электронный регистрирующий прибор типа ERB216.

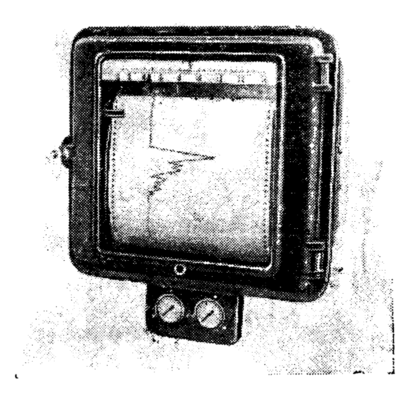


Рис. 375а. Электронный компенсограф EPP-09 с записью на ленту и пневматической регулировкой.

температуры от установленной величины. Аналогичный электронный самопишущий прибор для регистрации слабых напряжений постоянного тока служит для измерения температуры с помощью термопар при точности показаний $\pm 0{,}5\%$ от измеряемой величины [21].

Электронный компенсограф EPP-09 [22] основан на принципе автоматической компенсации. Измеряемая ЭДС термопары сравнивается при помощи мостовой схемы с переменным напряжением постоянного тока (рис. 375). Если измеряемая ЭДС отличается от сравниваемого напряжения, то в диагонали моста возникает дифференциальное напряжение, которое с помощью прерывателя, вмонтированного в диагональ моста, преобразуется в переменные импульсы синхронно с частотой переменного тока в сети. Эти импульсы после многократного усиления в электронном усилителе передаются на обмотку электромотора. В последнем

возникает вращающий момент в ту или другую сторону в зависимости от сдвига фаз усиленных импульсов и переменного тока в сети. Электромотор включен таким образом, что передвигает ручку управления на потенциометре в сторону выравнивания напряжений. При помощи привода электромотор передвигает скользящий контакт потенциометра до исчезновения разности потенциалов

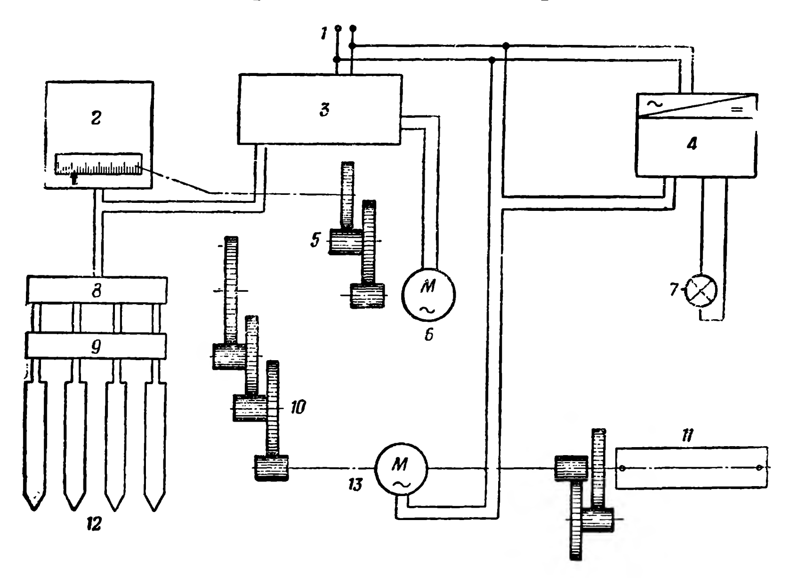



Рис. 375*б*. Принципиальная механическая схема электронного компенсографа ЕРР-09.

*1* — сеть (127 *в*, 50 *гц*); *2* — измерительный контур с реохордом и указывающей шкалой; *3* — усилитель с прерывателем, входным трансформатором и источником тока; *4* — сигнальный блок для указания конца диаграммы; *5* — привод электромотора; *6* — электромотор; *7* — лампа на крышке (зажигается за 300 *мм* до конца диаграммы); *8* — переключатель точек измерения; *9* — точка сравнения; *10* — привод переключателя точек измерения (ступенчатое включение) и записывающего механизма; *11* — привод барабана с бумажной лентой (с возможностью изменения скорости движения ленты от 60 до 9600 *мм/час*); *12* — термопары (до 12 штук); *13* —синхронный мотор (выключается автоматически, когда кончается бумажная лента).

в диагонали моста. В этом положении в термопаре электрический ток отсутствует. Со скользящим контактом потенциометра механически связаны указывающие и регистрирующие устройства. Выпускают простые регистрирующие приборы с записью чернилами, а также многоточечные приборы (3—12 точек измерения). Для автоматической регистрации количества дистиллата в зависимости от температуры служит самопишущий прибор «Визомат» (рис. 376). В этом приборе фотоэлектрическое устройство для определения уровня жидкости в приемнике на 100 *мл* связано с устройством для записи температуры таким образом, что прибор записывает кривую в координатах объем — температура [23].

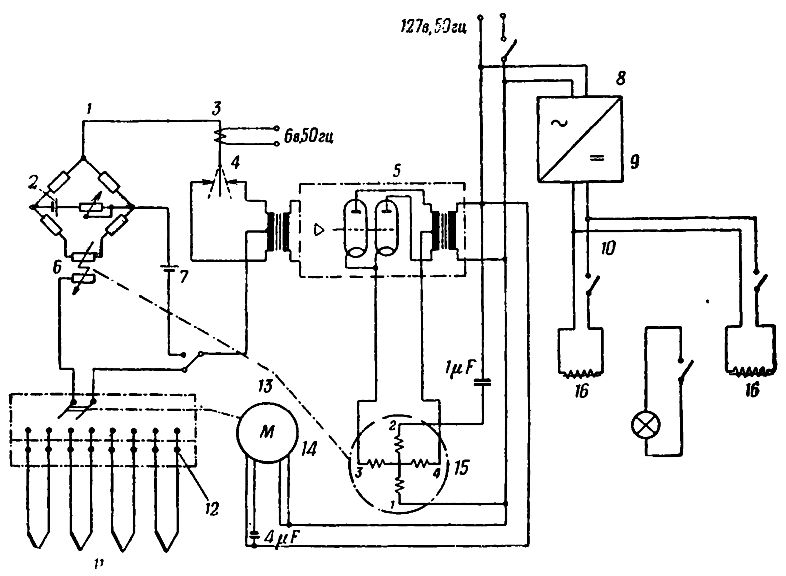



**Рис. 375в.** Принципиальная электрическая схема электронного компенсографа EPP-09.

*1* — измерительный контур; *2* — вспомогательная батарея; *3* — прерыватель; *4* — входной трансформатор; *5* — усилитель; *6* — реохорд; *7* — нормальный элемент; *8* — сигнальный блок; *9* — выпрямитель; *10* — контакты, указывающие конец ленты; *11* — термопары; *12* — точка сравнения; *13* — переключатель точек измерения; *14* — синхронный мотор; *15* — электромотор; *16* — реле.

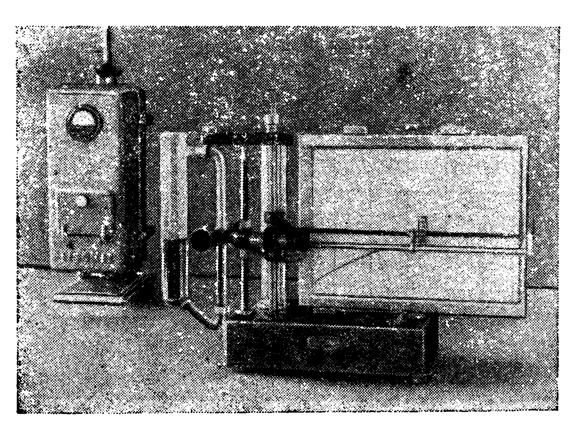


**Рис. 376. Самопишущий прибор «Визомат» для вычерчивания кривых разгонки.**

## 8.22 Регулирование температуры

При нагревании неподвижных и движущихся жидкостей, а также при обогреве различных частей аппаратуры (кожухов колонок, змеевиковых подогревателей) широко применяют контактные термометры, которые устанавливают таким же образом, как и в термостатах. Контактные термометры также выпускают со стандартным шлифом NS 14,5. Существуют термометры с впаянными контактами для фиксированной температуры и термометры с магнитной регулировкой (рис. 377). Термометры с впаянными контактами применяют для поддержания заданной температуры, термометры же с магнитной регулировкой используют в качестве датчиков температуры. Высокой чувствительностью обладают термометры с витым резервуаром для ртути (рис. 378, *а*). Существует оптимальная величина поверхности витого резервуара для ртути. Рис. 378, *б* демонстрирует разницу в чувствительности ртутных термометров с витым и цилиндрическим резервуарами [24].

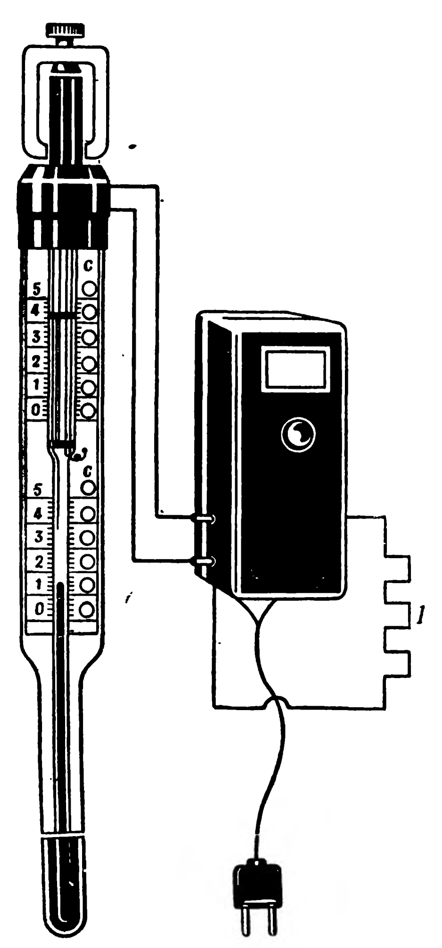



Рис. 377. Контактный термометр с магнитной регулировкой.
*1* — нагревательное устройство.

Контактные термометры изготовляют также в виде максимально-минимальных термометров, дающих импульс при переходе как через верхний, так и через нижний установленные пределы. При помощи устройства для точного регулирования можно устанавливать заданную температуру с точностью до 0,1° [24]. Регулировать температуру можно также автоматически при помощи синхронного мотора в сочетании с задающим термометром (см. рис. 361).

Контактные термометры связывают через реле с регулируемыми нагревателями, которые включаются или выключаются при

замыкании контактов термометра. В лабораторной практике предпочтительными являются реле с вертикальным ртутным резервуаром, в которых отсутствуют такие подвижные части, как рычаги, шарниры и гибкие провода, подверженные износу [25].

Различают следующие основные типы реле.

*Нормальноразомкнутое реле, включающееся при возбуждении катушки.* Схема подобного реле изображена на рис. 379. Пока

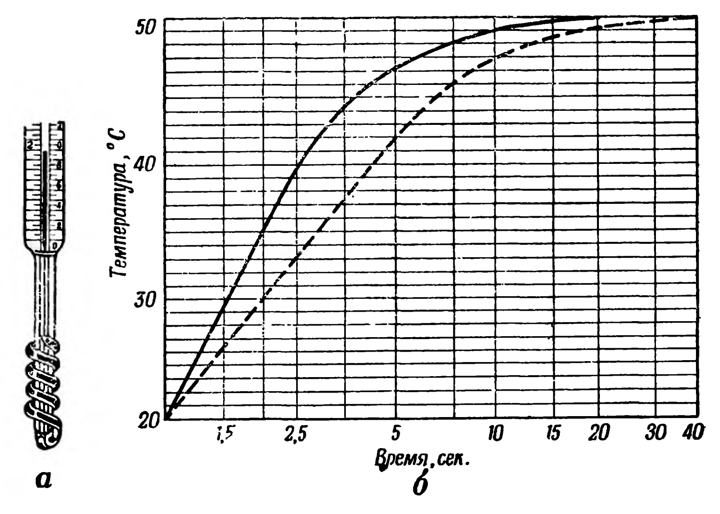


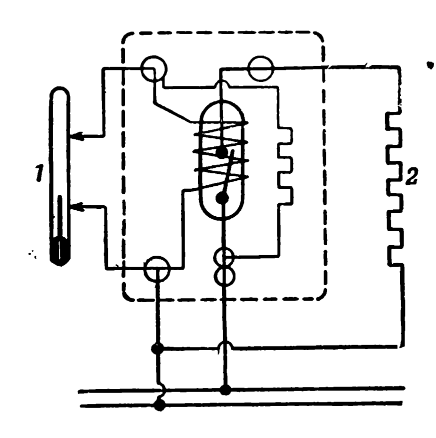

Рис. 378.

*а* — термометр с витым резервуаром для ртути. *б* — сравнительные данные о чувствительности термометров с витым и цилиндрическим резервуарами для ртути (одинаковый объем резервуаров). — — — — цилиндрический резервуар; ——— витой резервуар.

в контактном термометре не произошло замыкания, катушка не возбуждена и контакты разомкнуты (рис. 380). При достижении установленной максимальной температуры происходит замыкание контактов в контактном термометре и в катушке возникает ток. Кольцевой контакт *1* опускается и вытесняет ртуть *3* в верхнюю часть контактных трубок, замыкая нижний контакт *6* и верхний контакт *5*. Происходит включение присоединенного к реле потребителя (например, звонка или сигнальной лампы).

*Нормальнозамкнутое реле, выключающееся при возбуждении катушки.* Реле этого типа обозначают буквой «R». Действие их является обратным по отношению к описанному выше. В отсутствие тока возбуждения в катушке контакты реле замкнуты. При замыкании контактов в термометре, возникновении тока в цепи катушки и возбуждении последней контакты реле размыкаются. Подключенный к реле потребитель (например, колбонагреватель или электрообогрев кожуха колонки) при этом выключается.

Оба описанных выше типа реле пригодны лишь в случае ограниченной частоты включения, так как при этом включается и выключается ток в индуктивном контуре катушки. При регулировании температуры с помощью контактных термометров приходится иметь дело с частыми включениями и выключениями, для чего значительно больше пригодны реле типа «Т», которые снабжены добавочным сопротивлением. Контактный термометр в этом случае замыкает накоротко только катушку, в то время как индуктивный контур никогда не бывает разомкнут. Следует иметь в виду, что нормальноразомкнутые реле с добавочным сопротивлением (например, реле типа Т 1, Т 15, Т 30) при достижении установленной максимальной темпера-



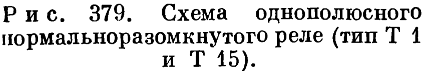



**Рис. 379.** Схема однополюсного нормальноразомкнутого реле (тип Т 1 и Т 15).

*1* — контактный термометр; *2* — потребитель; *3* — сеть.

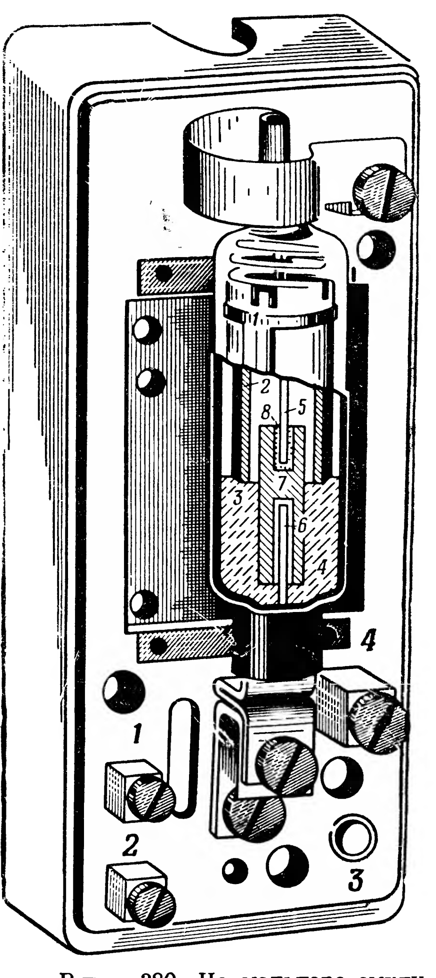



**Рис. 380.** Нормальноразомкнутое реле в разрезе.

туры потребителя отключают последний от сети, в отличие от реле типа 1, 15 и 30 без добавочного сопротивления. Соответственно нормальнозамкнутое реле с добавочным сопротивлением (например, реле типа TR 1, TR 15, TR 30) включает в сеть присоединенный потребитель при достижении максимальной температуры.

Соотношение расходуемой мощности и мощности потребителя для имеющихся в продаже реле приведено в табл. 81 [26].

В практике лабораторной ректификации наибольшее применение находят реле типа Т 15 при максимально допустимой мощности потребителя 2 *квт*. В случае использования многополюсных реле мощность потребителя в виде омического сопротивления может

*Таблица 81*

**Характеристика реле, имеющихся в продаже**

| Тип | Максимальная мощность потребителя (омическое сопротивление, переменный ток 220 *в*), *квт* | Мощность катушки возбуждения, *вт* | | Максимально допустимая сила тока во впаянных контактах при длительном включении, *а* |
|---|---|---|---|---|
| | | постоянный ток, 220 *в* | переменный ток, 220 *в* | |
| М | 0,05 | 0,01 | 0,06 | 0,5—1 |
| 1 | 0,4 | 0,8 | 1,6 | 10 |
| 15 | 2 | 1,5 | 3 | 15 |
| 30 | 6 | 3 | 8 | 30 |
| 40 | 6 | 3 | 8 | 40 |
| 50 | 12 | 5 | 20 | 50 |
| 60 | 12 | 5 | 20 | 60 |
| 100 | 20 | ~6,5 | ~30 | 100 |

быть увеличена пропорционально числу полюсов. Промышленность выпускает большое количество реле специальных конструкций [27], что дает возможность выборочно указать лишь те реле, которые представляют интерес в применении к лабораторной ректификации [26]. Газовые горелки также можно регулировать при помощи контактного термометра и реле, как это схематически показано на рис. 381. В случае необходимости осуществлять включение и выключение в возможно более короткий интервал времени лучше всего применять при мощности потребителя до 400 *вт* реле «Статекс» тип RO (рис. 382). Наоборот, при необходимости обеспечить включение реле с запаздыванием на 0,5—5 сек. используют термореле, основанные на принципе расширения газа (рис. 383). Для регулирования температуры в заданных пределах служит специальное реле, отключающее потребитель от сети при превышении максимальной температуры и включающее последний лишь при достижении минимальной температуры, рис. 384.

Контактные термометры можно присоединять и к сети с напряжением 220 *в*, однако практика показала, что в этом случае в результате искрообразования контакты быстро выходят из строя.

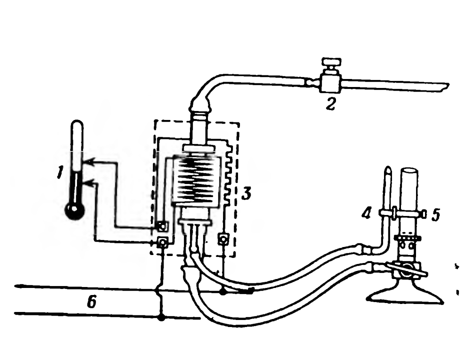



Рис. 381. Схема реле для регулирования газовых горелок.

1 — контактный термометр; 2 — точка присоединения к газовой сети; 3 — газовое реле; 4 — стабилизирующая горелка; 5 — газовая горелка; 6 — сеть.

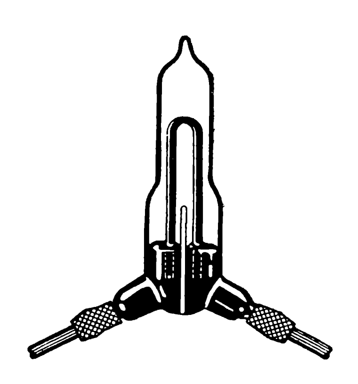
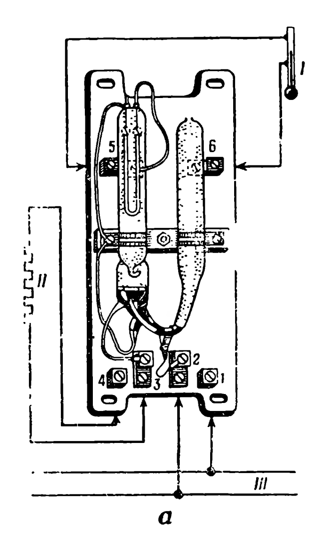


Рис. 382. Реле «Статекс» типа RO для мгновенного включения и выключения.



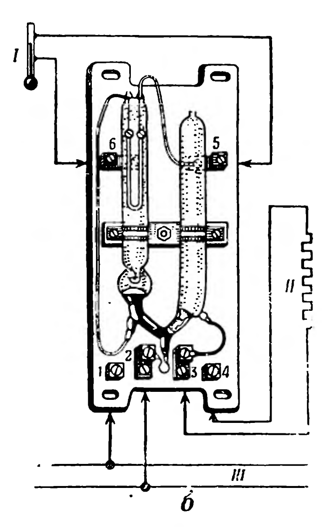




Рис. 383. Термореле с запаздыванием включения (Народное предприятие «Статекс», Ильменау, Тюрингия).

а — нормальнозамкнутое; б — нормальноразомкнутое. I — контактный термометр; II — потребитель; III — сеть.

Ввиду этого в последнее время выпускают реле с потребляемой силой тока около 7 *ма* вместо 25 *ма* в старых конструкциях. Благодаря небольшой потребляемой силе тока подобные реле можно применять в сетях с безопасным напряжением 42 *в* [26]. Высокую точность включения контактных термометров в течение большого периода времени могут обеспечить, однако, лишь электронные реле. Последние применяют также в помещениях и установках, где имеется опасность взрыва. В электронных реле сила тока в контактах составляет лишь $10^{-6}$ *а* при напряжении 6—8 *в*. Выходной ртутный контакт принимает нагрузку 10—15 *а* при напряжении переменного тока 220 *в* (рис. 385). Электронные реле выпускают

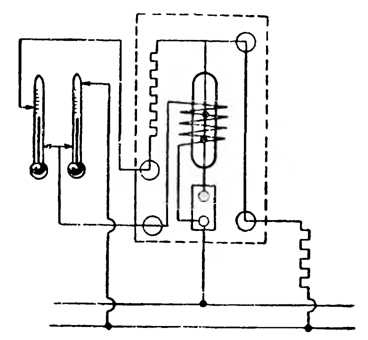


Рис. 384. Реле для регулирования температуры в заданных пределах.

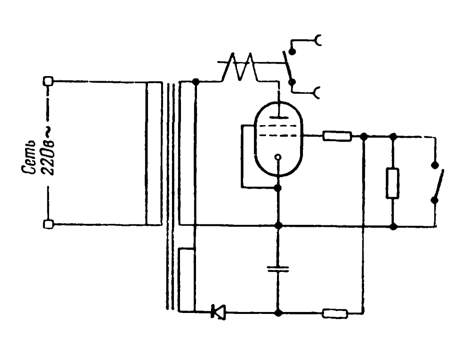



Рис. 385. Схема электронного реле типа 15Е (И. Гильдебрандт, Мангейм).

как нормальноразомкнутого, так и нормальнозамкнутого типов. Электронное реле ER 53 [28] сочетает в себе оба указанных типа и может быть подключено любым образом при помощи переключателя, что делает его особенно удобным для использования в лаборатории. Это реле можно применять для непосредственного присоединения к потребителям мощностью до 1500 *вт* при напряжении переменного тока 220 *в*. В случае использования в качестве регулятора фотоэлемента применяют ступенчатый переключатель, позволяющий изменять чувствительность прибора.

Для программного регулирования температуры служит универсальный программный регулятор «Филипс», тип PR 7211. Основной частью этого прибора является барабан с намотанной специальным образом бронзовой проволокой. При вращении барабана с помощью синхронного мотора осуществляется переменный скользящий контакт между этой проволокой и потенциометром, выполненным в виде стержня с обмоткой.

Таким способом общее сопротивление потенциометра делится на две части, соотношение между которыми изменяется во времени.

Обе части обмотки потенциометра могут быть включены как два плеча в схему моста Уитстона в сочетании с контуром автоматического измерительного моста для регулировки температуры, давления или других параметров через реле. Электропневматический регулятор температуры типа EGPP 73 [21] также служит для осуществления заданной температурной программы и снабжен специальным программирующим диском (рис. 386).

Особую трудность при лабораторной ректификации представляет регулирование температуры обогревающего кожуха в зависимости от температуры внутри колонки. В главе 7.72 были указаны различные виды термоизоляции колонок. Две перекрывающие друг друга обмотки (см. рис. 347 и 348) служат для поддержания соответствующего градиента температур. Температуру верхней обмотки на основании практического опыта устанавливают по температуре верха колонки, температуру нижней — на 1—3° ниже температуры куба. Температуру приходится регулировать вручную по показаниям ртутных термометров, установленных в нижней и верхней частях обогревающего кожуха.

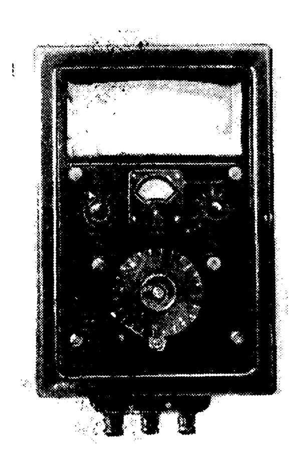


Рис. 386. Электропневматический программный регулятор температуры типа EGPP 73.

Нагрев спиралей необходимо проводить в соответствии с непрерывным, а подчас резким повышением температуры внутри колонки, особенно при ректификации многокомпонентных смесей. При этом из-за тепловой инерции электроспиралей могут возникать градиенты до 30° (между температурами внутри колонки и в обогревающем кожухе). В случае применения автоматического регулирования нагрева электроспиралей удается значительно уменьшить разность температур. При этом в качестве датчиков температуры используют газонаполненные термометры или термопары. При регулировании температуры с помощью термопар (см. рис. 349), установленных внутри колонки в верхней части и несколько выше куба, применяют устройство, определяющее через короткие промежутки времени положение стрелки на указывающем приборе. При этом происходит замыкание контура, включающего электрообогрев кожуха [29].

При использовании воздухонаполненных термометров, один баллончик которых помещен внутри колонки, а другой укреплен в обогревающем кожухе, автору удалось получить точность регулировки ±0,5°. Это объясняется применением контактного мано-

метра, заполненного электропроводящей органической жидкостью и включающего электрообмотки при замыкании контактов через реле. С помощью подобного устройства можно получать до 400 включений в час. Даже в случае резкого возрастания температуры внутри колонки температура обогревающего кожуха изменяется вслед за первой температурой (рис. 387). Особым преимуществом этого метода является регулирование температуры обогревающего кожуха, который целесообразно расчленять на секции длиной 25—50 *см*, по средней температуре соответствующего участка ректификационной колонки. Если, например, регулировать, как обычно принято, верхнюю секцию обогревающего кожуха по температуре

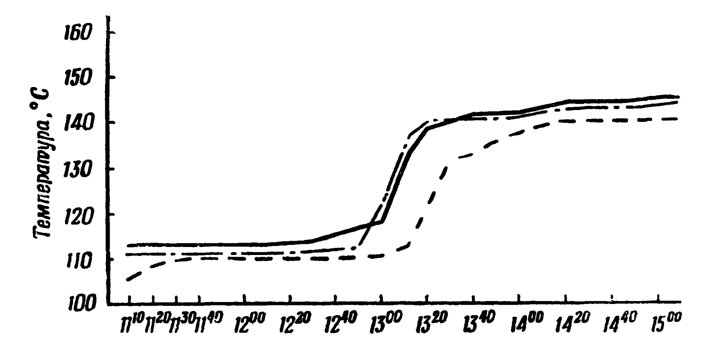



Рис. 387. Диаграмма регулирования температуры обогревающего кожуха по температуре внутри колонки с помощью воздухонаполненного термометра.

— — — — температура верха колонки; ——— температура обогревающего кожуха; . —. — температура внутри колонки.

верха колонки, то при отгоне промежуточной фракции температура кожуха будет значительно ниже истинной температуры внутри колонки. В этом случае верхняя часть колонки будет служить парциальным дефлегматором с образованием дополнительного количества флегмы. Кроме того, при использовании газонаполненных термометров имеется возможность поддерживать температуру обогревающего кожуха выше или ниже на заданную величину по сравнению с температурой внутри колонки.

## 8.3 ИЗМЕРЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Различные процессы ректификации проводят обычно в определенном диапазоне давлений (табл. IV/3, см. приложение стр. 569). Иногда применяют следующую классификацию:

*Область давлений выше 760 мм рт. ст.*

Ректификация под давлением

*Область давлений 760—1 мм рт. ст.*

Дистилляция и ректификация
Расширительная разгонка (Entspannungsdestillation)[1])
Пленочная перегонка

*Область давлений 1—$10^{-6}$ мм рт. ст.*

Пленочная перегонка
Молекулярная дистилляция.

В каждой из указанных областей применяют различные методы измерения и регулирования давления, которые рассмотрены ниже [30].

## 8.31 Измерение и регулирование давления в области выше 760 и от 760 до 1 *мм* рт. ст.

При ректификации под давлением до 2 *атм* (см. главу 5.45) применяют U-образные манометры (со ртутью. — *Перев.*) высотой 1 *м* для измерения давления, избыточного по отношению к атмосферному (рис. 388).

Давление ректификации определяют в этом случае по формуле

$$b + \Delta p = p_1, \tag{196}$$

где $b$ — барометрическое давление (в *мм* рт. ст.) с учетом необходимых поправок; $\Delta p$ — избыточное давление (по отношению к атмосферному) по показаниям манометра; $p_1$ — давление в ректификационной аппаратуре.

При необходимости измерять более высокие давления пользуются мембранными манометрами или манометрами Бурдона [31], которые можно применять также и в диапазоне от 760 до ~0,1 *мм* рт. ст. Один из методов регулирования избыточного давления в процессе ректификации описан выше, в главе 5.45.

В процессе ректификации или атмосферном давлении также необходимо непрерывно регистрировать давление газового пространства (равное в этом случае барометрическому давлению) для последующего приведения показаний термометра к давлению 760 *мм* рт. ст. (см. главу 4.13).

Для измерения атмосферного давления с точностью ±0,1 *мм* рт. ст. необходимо применять точные ртутные барометры, изготовляемые в виде чашечных, рычажных или комбинированных моделей [32]. В лабораториях часто пользуются барометрами Гей-Люссака и Шродта — Кифера (рис. 389). Надежное измерение с точно-

[1]) Определение см. в табл. III/3 (приложение, стр. 555).— *Прим. ред.*

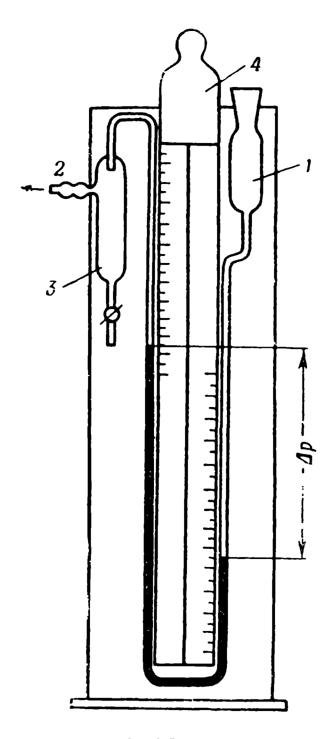



Рис. 388. Манометр для измерения избыточного давления (по отношению к атмосферному) в процессе ректификации.

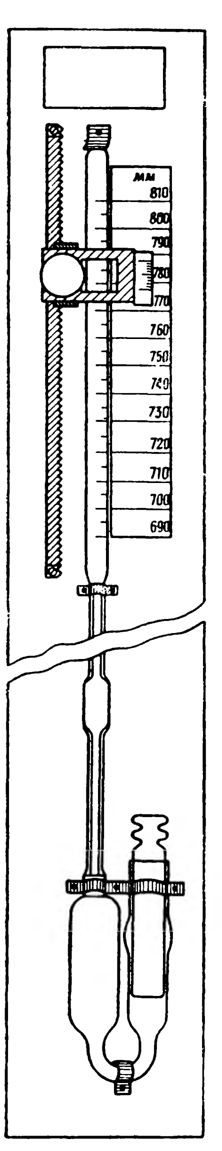



Рис. 389. Контрольный барометр системы Шродта—Кифера.

стью $\pm 0{,}1$ *мм* рт. ст. обеспечивается применением нониуса, а еще лучше — катетометра (рис. 390).

Для получения поправок в определенной области измерений рекомендуется сравнивать в течение продолжительного времени показания упомянутых выше барометров с показаниями выверенных стационарных барометров метеорологической службы. Подобным образом необходимо выверять также барометры-анероиды (рис. 391). Точность показаний этих барометров обычно составляет $\pm 0{,}5$ *мм* рт. ст.; их снабжают устройствами для записи показаний на бумажной ленте в течение дня или в течение недели. Сохраняя записи на ленте, можно позднее определять давление в моменты времени, интересующие исследователя. Поправку на изменение температуры барометра-анероида в интервале от —40 до +40° обычно устраняют, применяя биметаллическое компенсирующее устройство.

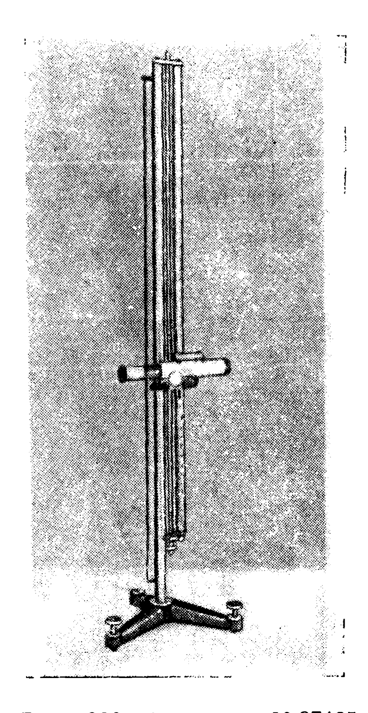


Рис. 390. Катетометр № 87125 (Народное предприятие по изготовлению лабораторных измерительных приборов, Карл-Маркс-штадт).

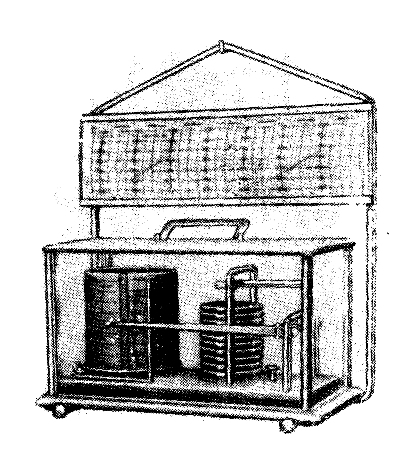


Рис. 391. Барометр-анероид Фуса.

При ректификации при пониженном давлении также используют U-образный манометр высотой 1 *м* с открытым концом, определяя разрежение в аппаратуре по отношению к атмосферному давлению (см. рис. 388). Хорошо очищенную ртуть заливают, избегая попадания пузырьков воздуха, через предохранительный

сосуд *1*; манометр присоединяют к системе при помощи штуцера *2*. Сосуд *3* также является предохранительным на случай резкого возрастания вакуума в аппаратуре. При помощи шкалы *4* передвигающейся по вертикали, измеряют разницу давлений $\Delta p$ по отношению к атмосферному. Давление в системе $p_1$ вычисляют по формуле:

$$p_1 = b - \Delta p, \qquad (197)$$

где $p_1$ — давление в системе (*мм* рт. ст.); $b$ — барометрическое давление с учетом необходимых поправок (*мм* рт. ст.); $\Delta p$ — разность давлений по показаниям манометра (*мм* рт. ст.).

При точности показаний $\pm 0{,}5$ *мм* рт. ст. эти манометры охватывают всю область измерений от 760 до 1 *мм* рт. ст. Для более точного определения расстояния между менисками ртути необходимо использовать вертикальные компараторы или катетометры (рис. 390).

Получение показаний значительно облегчается при использовании баровакуумметров, в которых совмещены оба метода измерения (рис. 392). Приборы, имеющиеся в продаже, пригодны для измерения барометрического давления в диапазоне 600—820 *мм* рт. ст. и остаточного давления в пределах от 1 до 310 *мм* рт. ст. Высокая точность измерений обеспечивается применением калиброванных трубок с отклонением внутреннего диаметра от заданного размера в пределах $\pm 0{,}01$ *мм* и устройства для автоматического внесения поправки на отклонение нижнего уровня ртути от нулевого положения [32].

Укороченные вакуумметры Беннерта (рис. 393) имеют закрытое колено, из которого удален воздух, и рассчитаны на измерение остаточных давлений от 0 до 180 *мм* рт. ст. Точность показаний также составляет $\pm$ 0,5 *мм* рт. ст., однако на практике иногда случается, что воздух не полностью удален из левого колена или же проник в него во время эксплуатации. В связи с этим в области измерений от 0 до 10 *мм* рт. ст. могут иметь место значительные погрешности. Рекомендуется обязательная сверка показаний укороченных вакуумметров с показаниями U-образных манометров полной длины (см. рис. 388). В конструкции подобного прибора, предложенной Штрёлейном, на конце левого колена предусмотрен ртутный затвор, позволяющий откачивать попадающий туда воздух. Точный вакуумметр системы Голланд-Мертена [33] обеспечивает в интервале 200—20 *мм* рт. ст. точность определений $\pm 0{,}5$ *мм* рт. ст. и позволяет измерять при помощи наклонной трубки остаточное давление в диапазоне 20—0 *мм* рт. ст. с точностью $\pm 0{,}1$ *мм* рт. ст. (рис. 394). Точность измерений может быть значительно повышена путем применения силиконовых масел вместо ртути, как, например, в вакуумметре Лапорта [34] для диапазона от 0,2 до 20 *мм* рт. ст., а также в точном вакуумметре, основанном

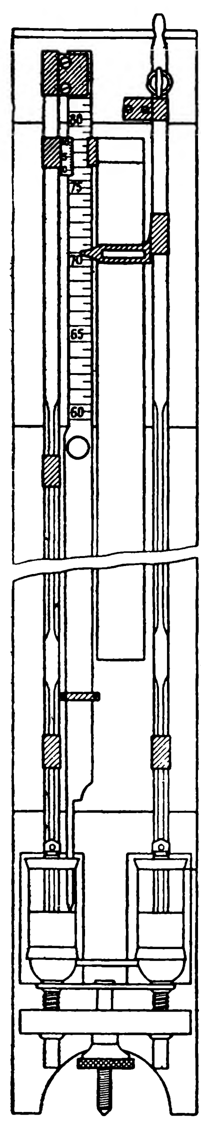



**Рис. 392.** Баровакуумметр (Народное предприятие «Завод стекольных изделий», Ильменау).

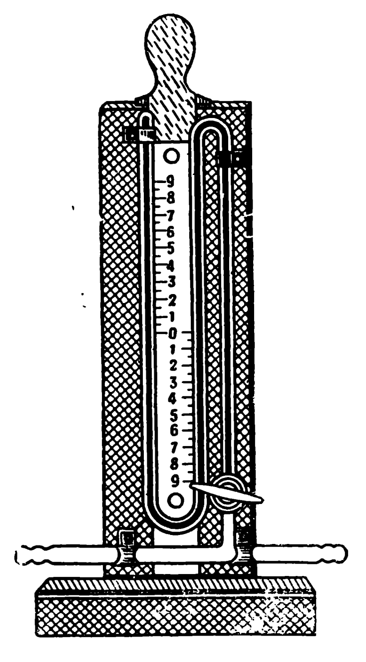



**Рис. 393.** Укороченный вакуумметр Беннерта для измерений в области 0—180 *мм* рт. ст.

на принципе вытеснения [33] и обеспечивающем точность измерений 0,01 *мм* рт. ст. в области давлений от 0 до 1 *мм* рт. ст. Компрессионные манометры Мак-Леода могут быть использованы также и для измерения давлений в области 760—1 *мм* рт. ст., однако основной областью их применения является диапазон остаточных давлений от $10^{-1}$ до $10^{-6}$ *мм* рт. ст., ввиду чего они будут описаны ниже в соответствующем разделе.

При измерениях давления с применением любых приборов важно устанавливать перед манометром охлаждаемую ловушку

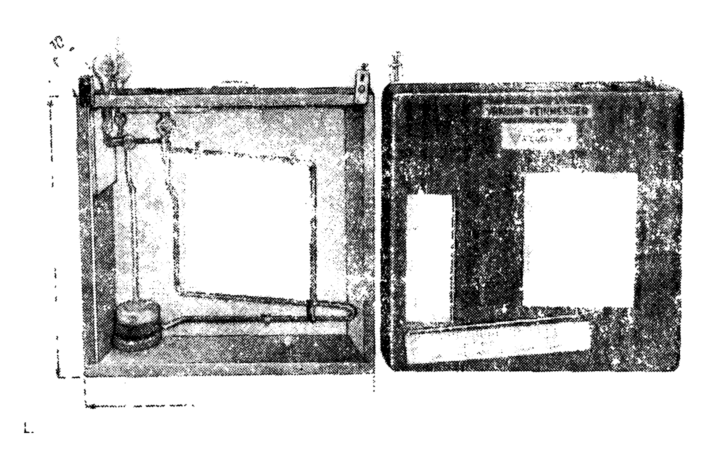


Рис. 394. Точный вакуумметр системы Голланд-Мертена. Размеры даны в сантиметрах.

для задержания конденсирующихся паров. Необходимо также следить за тем, чтобы между точкой измерения давления и точкой конденсации паров не возникала разность давлений. С этой целью рекомендуется проводить до начала разгонки контрольные измерения давления, поочередно присоединяя манометр к шлифу для термометра и в точке за охлаждаемой ловушкой.

При исследованиях фазового равновесия пар — жидкость (см. главу 4.63) целесообразно проводить измерения при строго постоянном давлении 760 *мм* рт. ст. Если барометрическое давление превышает 760 *мм* рт. ст., то применяют описанный ниже метод регулирования при помощи вакуум-насоса. Однако обычно барометрическое давление ниже 760 *мм* рт. ст., ввиду чего в установке должно быть создано некоторое избыточное давление. Простейшим образом это может быть осуществлено присоединением установки к буферной емкости объемом около 10 *л*, к которой подводят линию от выхлопного штуцера вакуум-насоса с электроприво-

дом; при помощи крана из буферной емкости непрерывно сбрасывают воздух в таком количестве, чтобы установить давление 760 *мм* рт. ст. (рис. 395)[1]. Описанное устройство можно автоматизировать применением магнитных клапанов и контактного манометра, как это схематически изображено на рис. 396. Для установления в установке *1* давления 760 *мм* рт. ст. создают в буферном сосуде *3* при помощи вакуум-насоса *2* (из его выхлопного штуцера) некоторое избыточное давление, измеряемое манометром *4*. В замкнутой емкости *5*, соединенной с регулятором давления [2]), создают давление 760 *мм* рт. ст. и устанавливают оба подвижных контакта регулятора таким образом, что при падении давления в установке ниже 760 *мм* рт. ст. в систему с помощью электронного реле *6* и электромагнитного клапана *7* из буферной емкости *3* поступает воздух; клапан закрывается при достижении в установке давления 760 *мм* рт. ст.

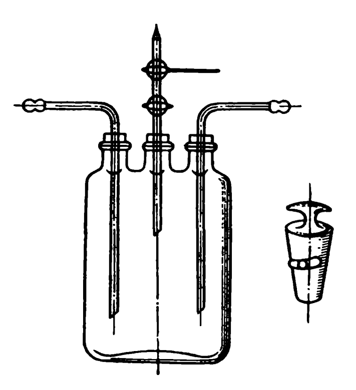


Рис. 395. Буферная емкость с краном Воля.

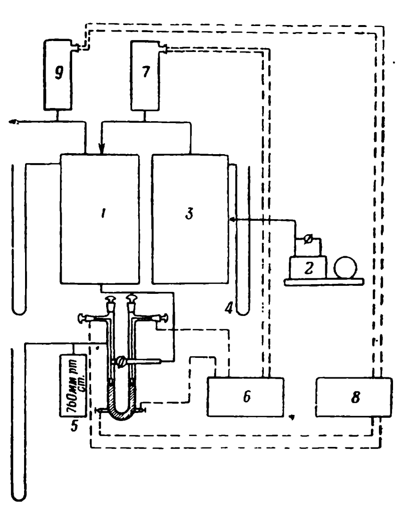



Рис. 396. Схема автоматического поддержания постоянного давления 760 *мм* рт. ст.

*1* — установка; *2* — вакуум-насос с электроприводом; *3* — буферная емкость (> 760 *мм* рт. ст.); *4* — манометр высотой 1 *м*; *5* — регулятор давления (контактный манометр); *6*,*8* — электронное реле; *7*,*9* — электромагнитный клапан.

Наоборот, в случае повышения давления в установке *1* при помощи контактного манометра и электронного реле *8* открывается электромагнитный клапан *9* и избыточный воздух выходит из

[1]) Проще и безопаснее сбрасывать воздух через водяной гидрозатвор с регулируемой глубиной погружения трубки.— *Прим. ред.*

[2]) Регуляторы давления называют также маностатами.— *Прим. ред.*

системы до тех пор, пока вновь не установится давление 760 *мм* рт. ст. Регулятор давления *5*, как и описанный в разделе 8.312 регулятор вакуума, заполняют электропроводящей органической жидкостью.

Для автоматического регулирования остаточного давления в интервале 760—1 *мм* рт. ст. основным условием является разность давлений между заданным давлением в системе и давлением, создаваемым вакуум-насосом, не менее нескольких *мм* рт. ст. При этом различают метод подсоса воздуха и метод частичной откачки.

### *8.311 Метод подсоса воздуха*

В этом случае вакуум-насос работает непрерывно, а в буферный сосуд при помощи крана тонкой регулировки поступает такое

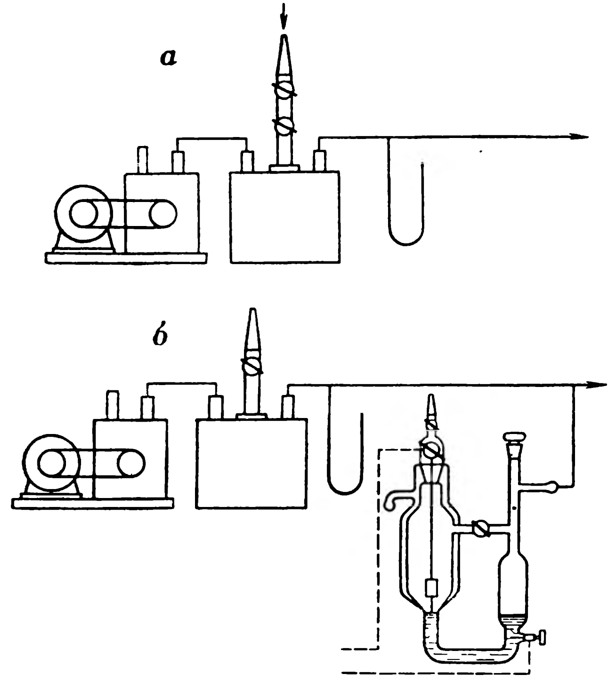



Рис. 397. Регулирование давления.
*а* — метод подсоса воздуха; *б* — метод частичной откачки.

количество воздуха, чтобы в системе установилось заданное давление. Подобное устройство предполагает равномерную работу вакуум-насоса и герметичность аппаратуры (рис. 397, *а*).

## 8.312 *Метод частичной откачки*

При этом способе откачка происходит лишь тогда, когда давление в буферном сосуде, соединенном с системой, превысит заданное давление, на которое настроен регулятор давления. Подобная схема изображена на рис. 397, *б*. В диапазоне давлений 760—10 *мм* рт. ст. можно применять, например, регулятор давления Штаге [35] с пористой пластинкой (рис. 398). В качестве запорной жидкости в этом регуляторе применяют ртуть. Количество последней рассчитывают таким образом, чтобы уровень ртути

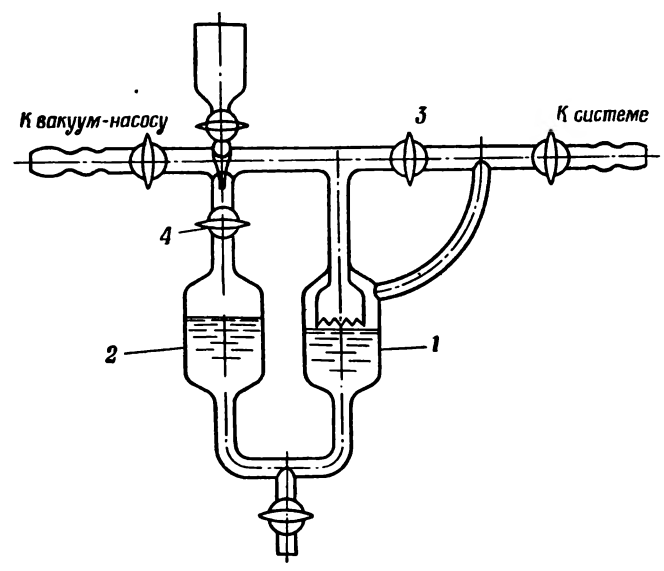



Рис. 398. Регулятор давления по Штаге с пористой пластинкой.

*1* — сосуд с пористой пластинкой; *2* — сосуд с заданным остаточным давлением; *3*, *4* — краны.

находился примерно на 3 *мм* выше нижней плоскости пористой пластинки. При открытых кранах систему эвакуируют до тех пор, пока давление по показаниям манометра не будет превышать заданное на 1—2 *мм* рт. ст., после чего закрывают кран *3*. Уровень ртути в сосуде с пористой пластинкой *1* начинает падать, так как давление в сосуде *2* будет уменьшаться до освобождения пористой пластинки. В этот момент необходимо перекрыть кран *4*. В сосуде *2* отсекается при этом давление, отличающееся от давления в сосуде *1* на разность уровней ртути в этих сосудах. В случае возрастания давления в системе разность уровней увеличится и пористая пластинка полностью освободится. При этом начинается откачка системы вакуум-насосом и происходит до тех пор, пока давление

в системе снизится до заданной величины и пористая пластинка будет вновь покрыта ртутью. При условии термостатирования описанного регулятора давления удается поддерживать постоянное разрежение с точностью ± 0,5 *мм* рт. ст. Точная установка заданного давления, которая затруднительна при применении регулятора с пористой пластинкой, может быть осуществлена при использовании регулятора давления с погружной трубкой [35],

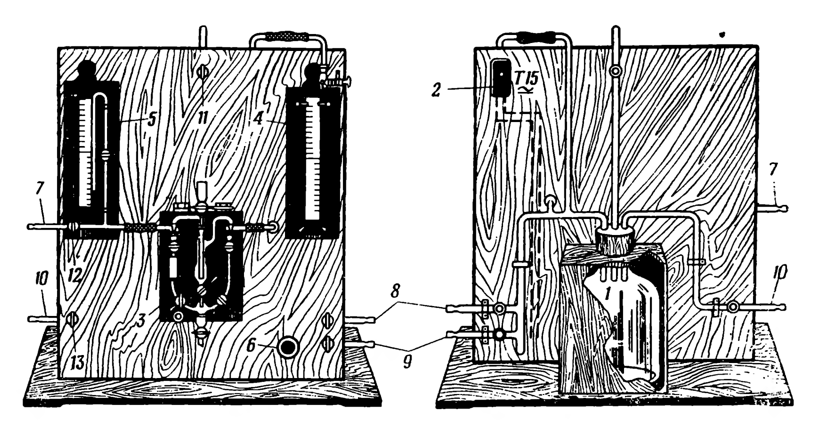



Рис. 399. Схема автоматизированного стенда для создания, регулирования и измерения вакуума по нормалям «дестинорм».

если при этом давление в буферном сосуде поддерживать постоянным при помощи контактного манометра. На рис. 399 изображен автоматизированный стенд по нормалям «дестинорм», снабженный регулятором давления с погружной трубкой системы Креля. Он удачно сочетает в себе приспособления для создания, регулирования и измерения вакуума в ректификационных установках. Стенд смонтирован на деревянном щите и состоит из следующих основных частей: *1* — буферный сосуд в защитном кожухе, *2* — реле типа Т 15, *3* — регулятор давления, *4* — электрический контактный манометр, *5* — вакуумметр Беннерта, *6* — розетка для включения вакуум-насоса.

Действие стенда основано на том принципе, что масляный форвакуумный насос включается в момент, когда давление в буферном сосуде *1* превысит установленное давление в контактном манометре *4*. Последний снабжен передвижным контактным устройством, с помощью которого в процессе работы можно установить любое давление. Рабочее давление в ректификационной установке несколько превышает давление в буферном сосуде. В случае проникновения воздуха в ректификационную установку возрастет также давление в буферном сосуде и произойдет замыкание контактов в контактном манометре, в результате чего при помощи

реле *2* будет включен вакуум-насос. Насос будет откачивать систему до понижения давления в ней до заданной величины. Штуцеры *7—10* служат для присоединения эвакуируемой ректификационной установки. При работе на ректификационной установке, остаточное давление в которой возрастало в течение 1 часа со времени отключения вакуум-насоса с 1,5 до 51 *мм* рт. ст.[1]) и которую нельзя считать достаточно герметичной, экономия электроэнергии благодаря периодическому включению электропривода вакуум-насоса составила в области рабочих давлений 3—58 *мм* рт. ст. 50—97%. Это испытание было проведено в процессе аналитической ректификации, причем одновременно происходило также выделение неконденсирующихся газов, которые необходимо было откачивать. Таким образом, описанный автоматизированный стенд обладает рядом существенных достоинств:

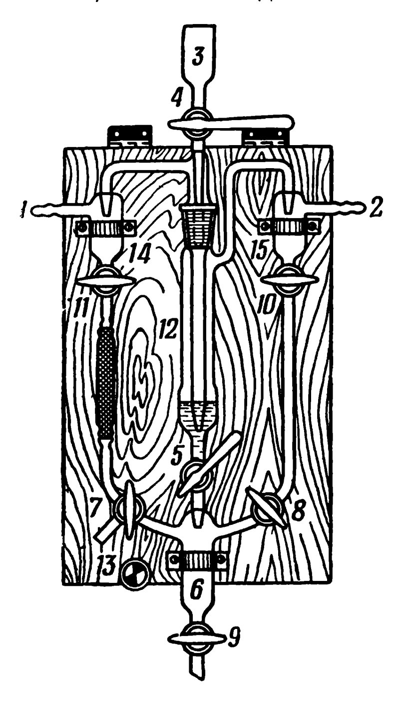


Рис. 400. Регулятор давления Креля с погружной трубкой.

а) возможностью поддержания постоянного вакуума благодаря применению автоматического регулятора давления,

б) экономией до 97% электроэнергии,

в) меньшим износом масляного вакуум-насоса, который в этом случае находится в действии лишь часть времени,

г) уменьшением шума от вакуум-насоса, так как последний работает лишь через значительные промежутки времени.

Регулятор давления Креля с погружной трубкой (рис. 400) является затвором между системой и буферной емкостью; с его помощью можно повышать давление в системе по сравнению с регулируемым давлением в буферной емкости на величину, соответствующую высоте столба запирающей жидкости [36]. В качестве последней применяют ртуть, серную кислоту (плотность 1,71 *г/см*$^3$), а также этил- или бутилфталат, которые заливают через воронку *3*. С помощью крана точной регулировки *4* можно вводить жидкость по каплям с целью заполнения прибора

---

[1]) Так называемое натекание.— *Прим. ред.*

до определенного уровня. При необходимости уменьшить высоту слоя запирающей жидкости часть ее с помощью крана тонкой регулировки *5* может быть слита в бюретку *6*, что возможно также и при работе в вакууме. Закрыв краны *8* и *5* и впустив воздух через трехходовой кран *7*, можно слить находящуюся в бюретке *6* запорную жидкость через кран *9*.

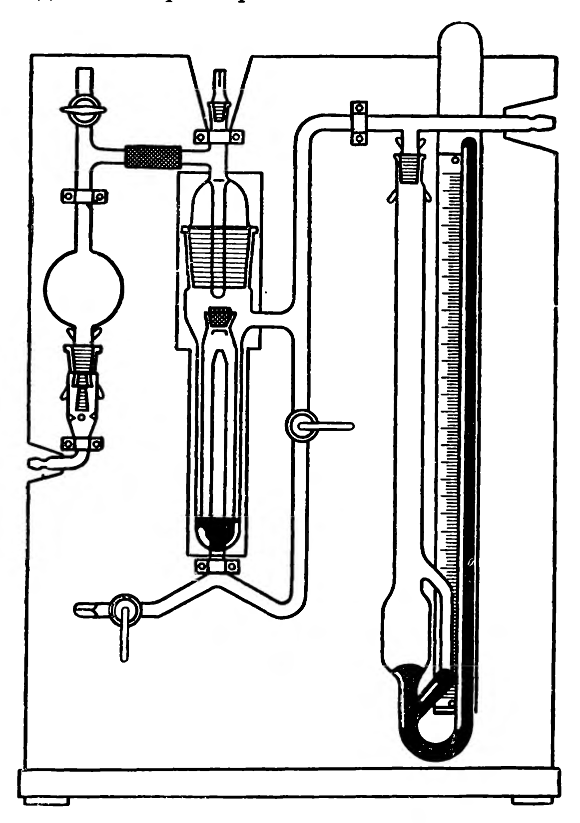


Рис. 401. Регулятор давления Джильмонта (основан на принципе поплавка с переменной глубиной погружения).

Первоначально при открытых кранах *7*, *8*, *11* и *10* аппаратуру откачивают до давления, превышающего на 1 или несколько миллиметров рт. ст. заданное конечное давление, после чего закрывают указанные краны. Давление в системе измеряют при помощи манометра, присоединенного к штуцеру *1*. В этом положении воздух из системы откачивают через погружную трубку *12* гидрозатвора до установления в системе конечного давления.

Тонкую регулировку давления с точностью ±0,5 *мм* рт. ст. осуществляют, поднимая и опуская погружную трубку при помощи винта *13*. Таким способом высоту слоя запирающей жидкости можно изменить на доли миллиметра. Если из-за неправильного включения или же в результате проникновения больших количеств

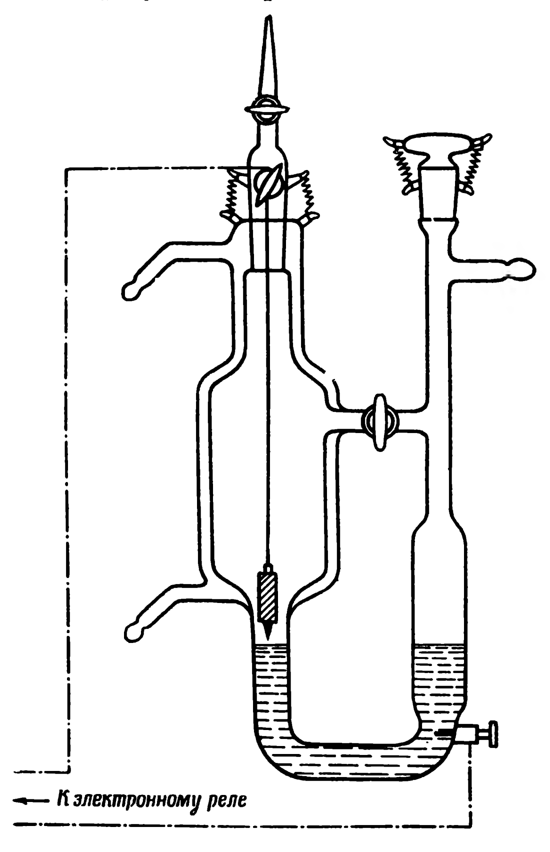



Рис. 402. Электронный регулятор давления Креля (Народное стекольное предприятие Штютцербах, Тюрингия).

воздуха в систему запирающая жидкость будет выдавлена в бюретки *14* или *15*, то ее отсасывают в бюретку *6*, открыв краны *7*, *8*, *11* и *10*, и спускают через кран *9*.

Регулятор давления Джильмонта [37] основан на принципе поплавка с переменным погружением и может быть применен при остаточных давлениях не ниже 6 *мм* рт. ст. Этот регулятор, изображенный на рис. 401, смонтирован на деревянном щите вместе с манометром Штока и обратным клапаном системы Фридрих-

са — Антлингера [38]. Точность регулирования составляет $\pm 0{,}5$ *мм* рт. ст. Повышения точности регулирования до $\pm 0{,}1$ *мм* рт. ст. можно достичь применением электронных приборов. Ртутный манометр можно заменить манометром, заполненным какой-либо высококипящей жидкостью, что повышает его чувствительность примерно в 10 раз. При этом разность давлений в 1 *мм* рт. ст. соответствует разнице уровней жидкости в 10—13 *мм*. При использовании фотоэлектрических методов над поплавком в жидкостном манометре Дубровина направляют на фотоэлемент тонкий световой пучок. В случае возрастания давления в системе поплавок всплывает, пересекая световой луч, и неосвещаемый фотоэлемент включает через реле вакуум-насос [39].

Другой метод заключается в добавке соли к манометрической жидкости для придания ей электропроводности. Сила тока при напряжении 6—8 *в* составляет около $10^{-6}$ *а*; усиления до 10—15 *а* (при 220 *в*) достигают посредством включения в схему промежуточного электронного реле (см. главу 8.22). Для регулирования давления в сосуде, который термостатируют для исключения влияния изменений температуры, создают заданное давление (рис. 402). При равенстве давлений в термостатированном сосуде и в установке уровень манометрической жидкости в обоих коленах одинаков. При повышении давления в установке уровень жидкости в правом колене понижается. Контакт в левом колене в результате повышения уровня жидкости замыкается, и через электронное реле включается вакуум-насос, который откачивает систему до выравнивания давлений. При помощи автоматизированного стенда (рис. 399) во время испытаний с чистыми веществами в интервале давлений 300—1 *мм* рт. ст. была достигнута точность регулировки $\pm 0{,}1$ *мм* рт. ст. Для фенола это соответствует при 20 *мм* рт. ст. разнице температур кипения $\pm 0{,}1°$. Если, например, при разделении изомеров ксилола при 70 *мм* рт. ст. необходимо измерять температуру с воспроизводимой точностью 0,1°, то для этого требуется регулировать давление с точностью не ниже $\pm 0{,}15$ *мм* рт. ст. [40].

## 8.32 Измерение и регулирование давления в области от 1 до $10^{-8}$ *мм* рт. ст.

Измерение вакуума в области самых низких давлений связано со значительными трудностями, так как при очень малых плотностях газа силы давления недостаточно для обеспечения непосредственного ее измерения. В этих случаях используют косвенные методы измерения. Наблюдение за газовым разрядом позволяет лишь приближенно определять область измеряемых давлений. Для обеспечения воспроизводимости результатов при пленочной и молекулярной дистилляции необходимо применять методы измерения, приведенные в табл. 82 (см. также рис. 403).

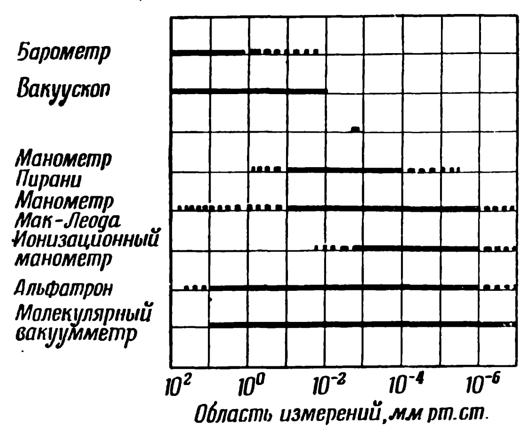



Рис. 403. Область применения различных вакуумметров (по Мёнху).

*Таблица 82*

**Область применения различных манометров (по Мёнху [41])**

| Тип манометра (вакуумметра) | Измерение общего или парциального давления | Зависимость показаний от природы газа-наполнителя | Область применения, *мм* рт. ст. |
|---|---|---|---|
| Спиральный и мембранный манометры | Общее давление | Отсутствует | $760-10^{-3}$ |
| Газоразрядный манометр (вакуумметр системы «Филипс») | » » | Имеется | $10^{-2}-10^{-5}$ |
| Демпферный и вязкостный манометры | » « | » | $10^{-1}-10^{-4}$ |
| Манометр Пирани (измерение теплопроводности) | » » | » | $10^{-1}-10^{-4}$ |
| Компрессионный манометр Мак-Леода | Парциальное давление газа (но не конденсирующихся паров) | Отсутствует (только для газов) | $760-10^{-1}$<br>$10^{-1}-10^{-6}$ |
| Ионизационный манометр | Общее давление | Имеется | $10^{-3}-10^{-6}$ |
| Радиометр (молекулярный вакуумметр) | » » | Отсутствует | $10^{-1}-10^{-8}$ |

Вакуускоп (рис. 403) представляет собой комбинацию укороченного и компрессионного манометров. Альфатроном называют ионизационный манометр, в котором ионы получают бомбардировкой молекул остаточного газа $\alpha$-частицами [41]. В молекулярном вакуумметре (абсолютном манометре Кнудсена) для измерения вакуума используют эффект радиации. Применяют главным образом молекулярные вакуумметры конструкции Геде [42] и вакуумметры Лэнгмюра с кварцевой нитью [43].

Вакуумметры различных моделей, выпускаемых промышленностью, подробно описаны в справочниках по технике высокого вакуума [33, 41, 43]. При лабораторной ректификации в качестве стандартного эталонного прибора применяют манометр Мак-Леода, который очень неудобен и не позволяет производить непрерывные измерения. В области давлений от $10^{-1}$ до $10^{-4}$ *мм* рт. ст. используют манометры Пирани, основанные на измерении теплопроводности остаточного газа, а в области давлений от $10^{-3}$ до $10^{-6}$ *мм* рт. ст. — ионизационные манометры; в последнее время в продажу поступили приборы, являющиеся комбинацией двух последних манометров.

### *8.321 Компрессионный манометр Мак-Леода*

Компрессионные манометры правильно измеряют лишь давление идеальных газов и основаны на принципе сжатия определенного объема газа при измеряемом давлении до меньшего объема в капиллярной трубке. Этим способом повышают первоначально малое давление до величины, которую можно легко измерить. Первоначальное давление с достаточной точностью вычисляют по формуле:

$$p = h\frac{V_2}{V_1}, \qquad (198)$$

где $p$ — измеряемое давление (*мм* рт. ст.), $h$ — разность уровней ртути в капиллярах (*мм*), $V_1$ — суммарный объем стеклянного шара *5* и капилляра *7* (*мл*) (считая от точки ответвления трубки *10*), $V_2$ — объем сжатого газа в капилляре *7*.

На рис. 404 изображена одна из имеющихся в продаже моделей манометров Мак-Леода, в которой подъем ртути осуществляют при помощи атмосферного давления вместо груши со ртутью. Сосуд *11* заполняют тщательно очищенной ртутью и к штуцеру *1* присоединяют систему, в которой требуется измерить давление. Линия *10* соединена с водоструйным насосом. При откачке системы необходимо одновременно эвакуировать пространство над ртутью в сосуде *11*. При помощи крана *6* регулируют давление таким образом, чтобы не возникало слишком больших перепадов давления между манометрическим объемом и свободным объемом сосуда *11*, так как иначе ртуть поднимается слишком высоко по мано-

метрической трубке *9* или же воздух по этой трубке проникнет в сосуд *11*. После установления в системе заданного давления в сосуд *11* впускают воздух с помощью крана *6* через трубку *8*, которую целесообразно снабдить фильтрами для задержания пыли и влаги, и таким образом поднимают ртуть по манометрической трубке *9*. Впуск воздуха регулируют так, чтобы ртуть медленно поднималась до отметки *3* на уровне верхнего конца капилляра *7*. После этого определяют разницу уровней $h$ и по формуле (198) вычисляют давление $p$. Величина объема $V_1$ указана на стеклянном шаре *5*, а объема $V_2$ — на шкале капилляра *7*. Большинство манометров этого типа градуированы таким образом, что давление можно непосредственно прочитать на шкале. При остановке

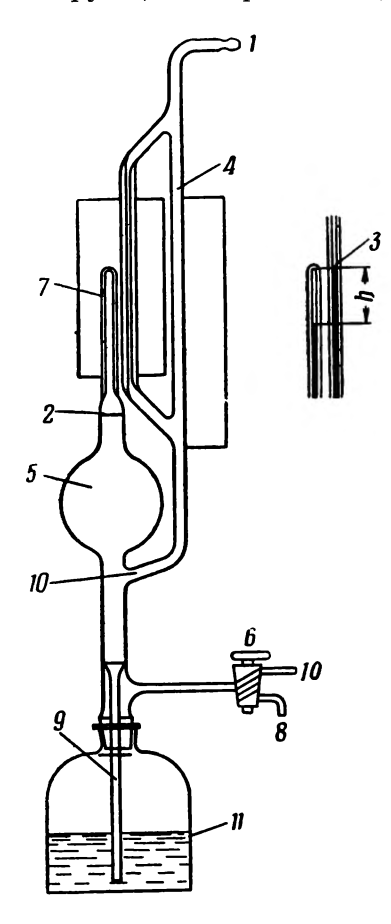



Рис. 404. Компрессионный манометр Мак-Леода.

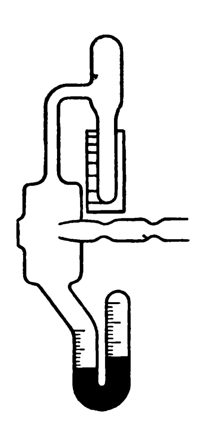


Рис. 405. Вакуускоп.

80—1 *мм* рт. ст. (по U-образному манометру); 4—$10^{-2}$ *мм* рт. ст. (по компрессионному манометру).

ртути на отметке *2* определяют по шкале у трубки *4* давления до $10^{-2}$ *мм* рт. ст. Перед каждым новым измерением ртуть при помощи подключения водоструйного вакуум-насоса необходимо опустить

ниже точки разветвления *10*. Объем шара *5* и необходимое количество ртути для моделей, имеющихся в продаже, приведены в табл. 83.

*Таблица 83*

**Объем шара и необходимое количество ртути для имеющихся в продаже компрессионных манометров Мак-Леода**

| Диапазон измерений, *мм* рт. ст. | Объем шара, *мл* | Количество ртути, *мл* |
|---|---|---|
| $2-10^{-5}$ | 300 | 450 |
| $2-10^{-4}$ | 100 | 250 |
| $15-10^{-3}$ | 15 | 50 |

Многочисленные конструкции манометров Мак-Леода подробно описаны Эбертом [44]. На рис. 405 изображен один из вариантов

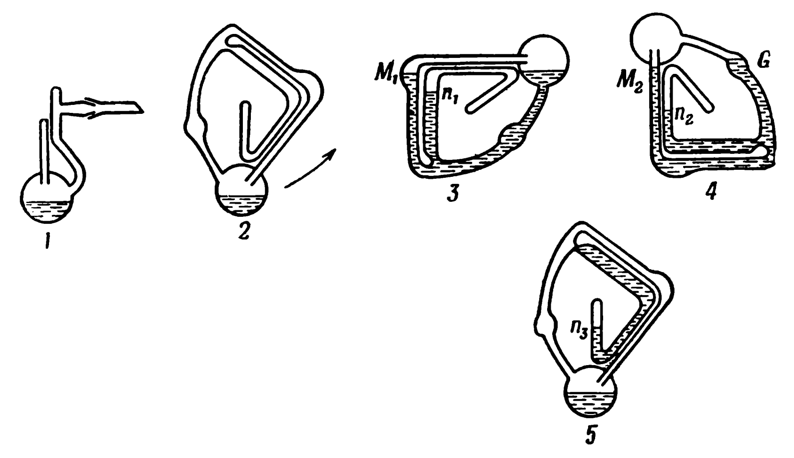



Рис. 406. Поворотный вакуумметр Мозера.

*1* — боковая проекция; *2* — исходное положение; *3* — положение 1 — при измерениях в диапазоне 700—1 *мм* рт. ст.; *4* — положение 2—при измерениях в диапазоне $1-10^{-2}$ *мм* рт. ст.; *5* — положение 3—при измерениях в диапазоне $10^{-2}-10^{-4}$ *мм* рт. ст.

конструкции вакуускопа, представляющий комбинацию укороченного U-образного манометра и компрессионного манометра. Этот прибор можно использовать для интервала давлений от 80 до 1 *мм* рт. ст. по U-образному манометру и диапазона от 4 до $10^{-2}$ *мм* рт. ст. с использованием компрессионного манометра.

Для лабораторной ректификации очень удобны поворотные вакуумметры Мозера (рис. 406). Они имеют три диапазона измерений между давлениями 760 и $10^{-4}$ *мм* рт. ст., и для их заполнения необходимо всего около 6—7 *мл* ртути. Указанные диапазоны измерений 760—1, 1—$10^{-2}$ и $10^{-2}$—$10^{-4}$ *мм* рт. ст. расположены таким образом, что переход от одного диапазона к другому может быть осуществлен поворотом манометра на шлифе против часовой стрелки. Заполнение ртутью должно быть рассчитано таким образом, чтобы в положении 2 ртуть наполовину заполняла расширение $G$. Манометр поворачивают до тех пор, пока положение мениска ртути будет соответствовать делению $M$. Давление определяют по шкале на трубке $n$. Как и в случае больших манометров Мак-Леода, прибор перед каждым новым измерением необходимо возвращать в исходное положение. Вакуумметры Мозера можно проверять и калибровать по манометрам Мак-Леода.

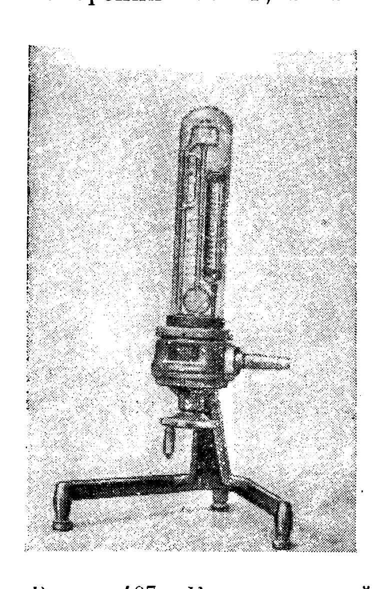


Рис. 407. Компрессионный вакуумметр Камерера.

Диапазон измерений 10—$10^{-3}$ *мм* рт. ст.— заполнение 15 *мл* ртути. Диапазон измерений 1—$10^{-4}$ *мм* рт. ст.—заполнение 17 *мл* ртути.

Компрессионный вакуумметр Камерера [45] также отличается минимальным заполнением ртутью (рис. 407). Кроме того, его достоинством является значительно более простой способ заполнения ртутью благодаря использованию нового устройства.

Следует еще раз отметить, что все компрессионные вакуумметры можно применять для измерения парциального давления газов, не конденсирующихся при заданных степени сжатия и температуре. Присутствие паров веществ, обладающих при комнатной температуре давлением паров выше 4 *мм* рт. ст., можно легко обнаружить по различию в результатах при переходе от одного диапазона измерений давления к другому [44].

## *8.322 Вакуумметры, основанные на измерении теплопроводности, и ионизационные вакуумметры*

Электрические вакуумметры обладают тем важным преимуществом, что позволяют непрерывно следить за изменением давления по указывающему прибору и открывают таким образом возможность записи и регулирования давления. Как вакуумметры, основанные на измерении теплопроводности, так и ионизационные

вакуумметры дают величину общего давления газов и паров. Для определения остаточного давления газов необходимо устанавливать охлаждаемую ловушку.

Вакуумметры, использующие принцип измерения теплопроводности, основаны на изменении теплоотдачи от электрического источника тепла (например, проволоки или пластины) в зависимости от давления окружающего газа; температура нагревательного элемента зависит также от природы газа.

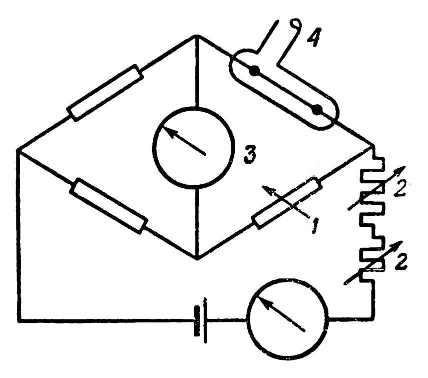



Рис. 408. Принципиальная схема вакуумметра Пирани, основанного на измерении теплопроводности.

*1*—сопротивление; *2*—регулировочные сопротивления; *3*—указывающий прибор; *4*—измерительная ячейка.

Схема вакуумметра Пирани (рис. 408) включает мост Уитстона. Платиновую проволоку нагревают постоянным током (около 10 *ма*), а изменение ее сопротивления, происходящее в зависимости от давления окружающего газа, измеряют при помощи гальванометра. При давлениях ниже $10^{-3}$ *мм* рт. ст. подобные приборы обычно калибруют по сухому воздуху с помощью манометров Мак-Леода. Соответствующие калибровочные кривые поставляются изготовителями этих вакуумметров (рис. 409). Точность измерений этими

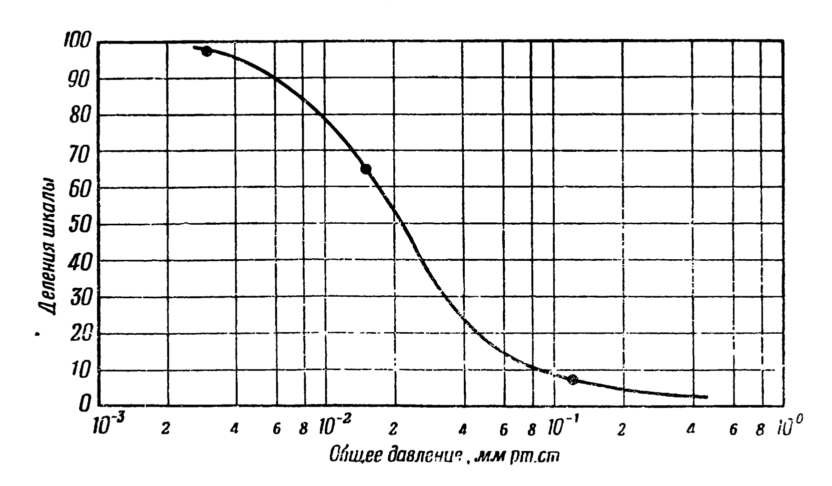



Рис. 409. Калибровочная кривая вакуумметра Голланд-Мертена, основанного на измерении теплопроводности (для сухого воздуха).

приборами в области давлений от 1 до $5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. составляет 5%. На рис. 410 изображен подобный вакуумметр Голланд-Мертена [46], измерительная трубка которого снабжена стандартным шлифом NS 14,5 для удобства присоединения к установкам для пленочной и молекулярной дистилляции. Из приборов этого типа, наряду с многочисленными усовершенствованными моделями [47], большое распространение получили приборы Моля и Пфейфера [43].

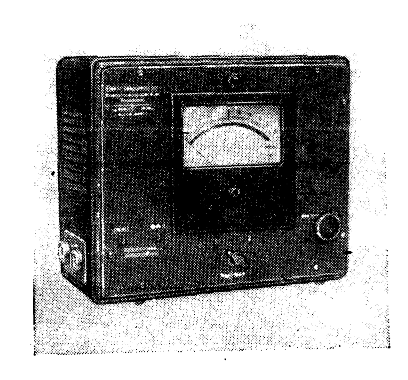


Рис. 410. Вакуумметр Голланд-Мертена — комбинация прибора, основанного на измерении теплопроводности, с ионизационным вакуумметром.

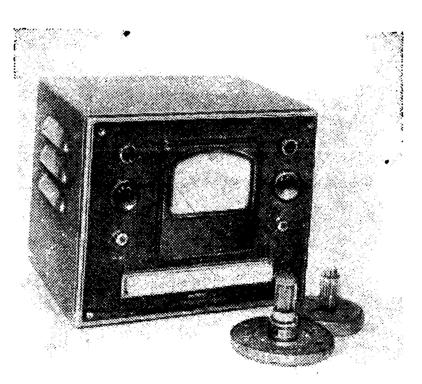


Рис. 411. Ионизационный вакуумметр типа VM-J (фирма «Герёз», Ганау).

В области высокого вакуума от $10^{-3}$ до $10^{-7}$ *мм* рт. ст. обычно применяют ионизационные вакуумметры с точностью показаний в интервале $10^{-3}$—$10^{-6}$ *мм* рт. ст. около 3%. Эти приборы основаны на измерении ионного тока в триоде, вызванного в остаточном газе потоком электронов определенной интенсивности. Ионный ток пропорционален измеряемому давлению газа и зависит от природы газа. Благодаря постоянству потока электронов, который регулируют в соответствии с силой тока при калибровке, возможно непосредственное измерение давления по указывающему прибору. Так, в ионизационном вакуумметре типа VM-J [48] электрический прибор, включаемый непосредственно в сеть, обеспечивает в измерительных трубках создание соответствующих напряжений, автоматически регулирует постоянство заданного эмиссионного тока на катодах и снабжен вольтметром с линейной шкалой и высоким постоянством нулевой точки, показывающим величину давления. Переключение с одного диапазона измерений давления на другой производят при помощи кнопочного переключателя, имеющего контакты для включения прибора, а также включения и выключе-

ния эмиссионного тока. При неожиданном попадании воздуха (к чему ионизационные вакуумметры очень чувствительны) ток накала автоматически выключается для предохранения измерительных трубок (рис. 411). Нити накала в измерительных трубках обладают сравнительно коротким сроком службы, ввиду чего в настоящее время начинают применять трубки с несколькими нитями, которые могут быть последовательно введены в действие после перегорания первой нити. Прибор Голланд-Мертена [46]

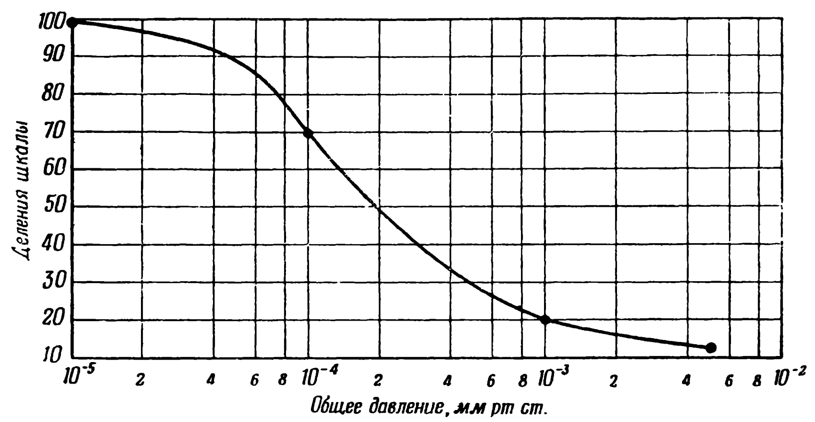



Рис. 412. Калибровочная кривая для ионизационного вакуумметра Голланд-Мертена.

благодаря отсутствию чувствительных катодов допускает повышение давления вследствие проникновения воздуха вплоть до атмосферного. Измерительные трубки следует по возможности устанавливать в вертикальном положении. Ионизационные вакуумметры обычно калибруют также по манометрам Мак-Леода по воздуху, причем попадание каких-либо паров в измерительную трубку предотвращают при помощи ловушки, охлаждаемой жидким воздухом. Типичная калибровочная кривая приведена на рис. 412. Примеры других конструкций вакуумметров, в том числе часто применяемая модель Пенинга [49], подробно рассмотрены Иеккелем и Ярвудом [43].

Наиболее удобными для использования при молекулярной дистилляции, когда необходимо измерять остаточные давления в диапазоне от 1 до $10^{-6}$ *мм* рт. ст., являются такие комбинированные приборы, сочетающие манометр Пирани и ионизационный вакуумметр, как модель Голланд-Мертена (рис. 410) и переносный прибор системы Лейбольда (рис. 413). Как термоэлектрические измерительные трубки (для диапазона от 10 до $10^{-3}$ *мм* рт. ст.), так и измерительные трубки Пенинга (для диапазона от $10^{-3}$ до $10^{-5}$ *мм* рт. ст.) выпускают со стандартным шлифом NS 19 для

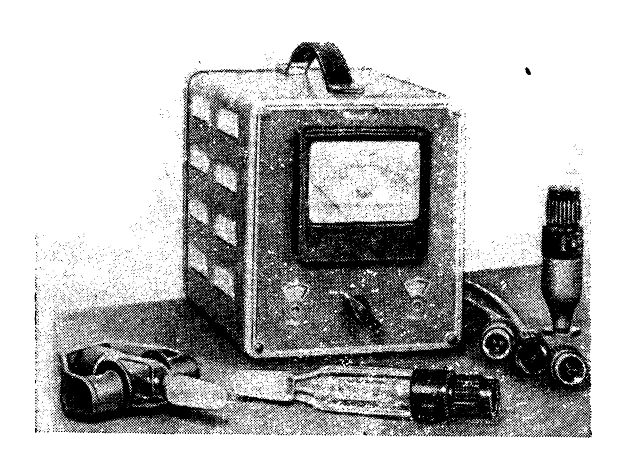


Рис. 413. Комбинированный вакуумметр № 16271, сочетающий термоэлектрический вакуумметр с вакуумметром Пенинга (Э. Лейбольд, Кельн—Байенталь).

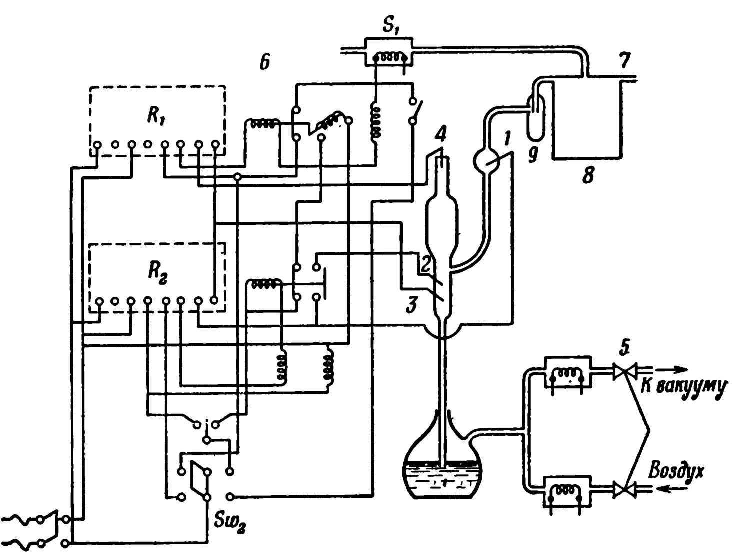



Рис 414. Схема устройства Мелпольдера для регулирования давления в диапазоне от $10^{-3}$ до $10^{-6}$ *мм* рт. ст.

присоединения к стеклянным и небольшим металлическим аппаратам. По желанию измерительные ячейки изготовляют также с небольшим фланцем $d_y$ 10 (по DIN 2572, с канавкой).

Об автоматическом регулировании среднего и высокого вакуума в литературе имеется мало сведений. При использовании вакуумметров, основанных на измерении теплопроводности газа, можно связать, как указывает Лапорт [43], мостовую схему Пирани с сигнальным устройством, дающим звуковой сигнал с помощью динамика при увеличении давления выше установленного предела. Нисбет [50] описал устройство, позволяющее поддерживать постоянное давление $10^{-4}$ *мм* рт. ст., а Мелпольдер [51] сообщает о регулировании давления в диапазоне от $10^{-3}$ до $10^{-6}$ *мм* рт. ст. с точностью до $\pm 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Схема этого устройства изображена на рис. 414. Принцип устройства заключается в введении в манометр Мак-Леода четырех впаянных контактов *1—4*. При помощи приспособления *5* каждую минуту поджимают вверх ртуть в манометре Мак-Леода. Регулирование осуществляют с помощью контактов *1* и *2*. В случае уменьшения давления ниже установленного (с помощью контакта *4*) минимально допустимого давления и замыкания при этом контакта *4* закрывается через реле $R_1$ и $R_2$ электромагнитный клапан $S_1$, соединяющий систему с вакуум-насосом через штуцер *6*. Эвакуируемую аппаратуру присоединяют к штуцеру *7*. Буферная емкость *8* служит для уменьшения колебаний давления. В ловушке *9*, охлаждаемой жидким азотом, задерживаются пары конденсирующихся веществ. При установлении в системе заданного давления переключатель $S_{W_2}$ вновь устанавливается в положение «автоматическое регулирование».

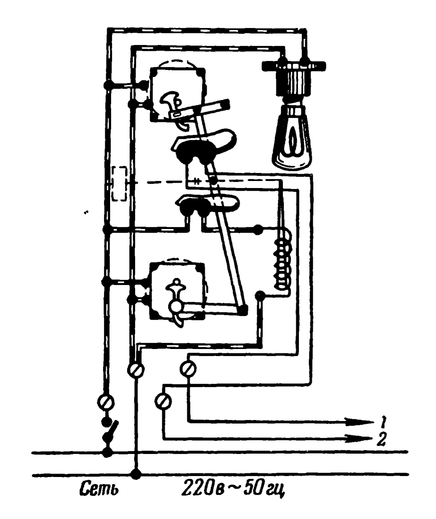
## 8.4 РЕГУЛИРОВАНИЕ ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА И СКОРОСТИ ВЫКИПАНИЯ

### 8.41 Реле времени для регулирования флегмового числа

Автоматические головки ректификационных колонок, как указано в главе 7.5, обычно основаны на принципе регулирования по времени. Флегмовое число при этом равно отношению продолжительности выключения (возврат орошения в колонку) к продолжительности включения (отбор дистиллата). Необходимое для этого реле времени должно обеспечивать возможность установления любой продолжительности отбора дистиллата. При малых флегмовых числах от 1 до 5 можно, например, устанавливать продолжительность отбора дистиллата равной 1 сек., что соответствует продолжительности возврата орошения в колонку от 1 до 5 сек. Однако при более высоких флегмовых числах, от 10 до 50, продолжительность включения при отборе дистиллата должна быть небольшой, чтобы отбирать лишь такое количество жидкости,

которое соответствует скорости обогащения орошения нижекипящим компонентом. Это означает, что в особенности во время отбора промежуточных фракций период включения (отбор дистиллата) необходимо постепенно сокращать, а период выключения (возврат орошения в колонку)—соответственно увеличивать.

В технике лабораторной ректификации можно использовать как механические, так и электронные реле времени. На рис. 415



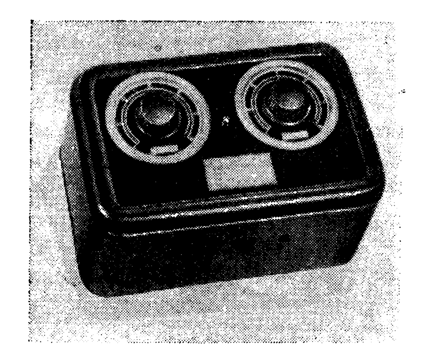



Рис. 415. Реле времени «Гелиоген» с двойной регулировкой.(Народное радиотехническое предприятие в Бад Бланкенбурге).

изображено реле времени «Гелиоген» с двойной регулировкой. Это реле времени снабжено двумя синхронными моторами и позволяет независимо устанавливать любую продолжительность и частоту включений. Применение двух синхронных моторов обеспечивает точность регулировки $\pm 2\%$; для лабораторной ректификации представляет практический интерес регулировка по времени в диапазоне от 0 до 60 сек.

Специально для условий лабораторной ректификации автором разработано механическое реле времени (рис. 416). В приборе имеется контактная шайба, приводимая во вращение синхронным мотором. Необходимое флегмовое число устанавливают с помощью движка. Клеммы служат для присоединения электронного реле, приводящего в действие электромагнит в головке ректификационной колонки при выходном напряжении 220 *в*. С увеличением флегмового числа одновременно сокращается период включения для отбора дистиллата в следующем соотношении:

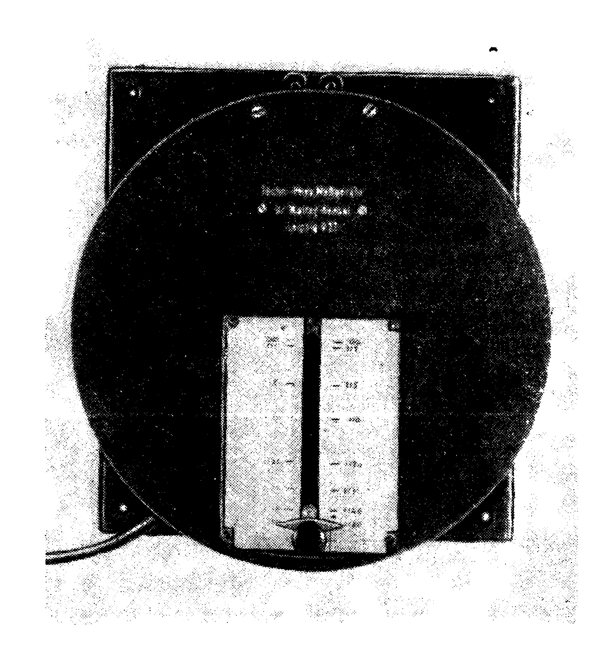


Рис. 416. Механическое реле времени системы Креля (В. Гензель, Лейпциг).

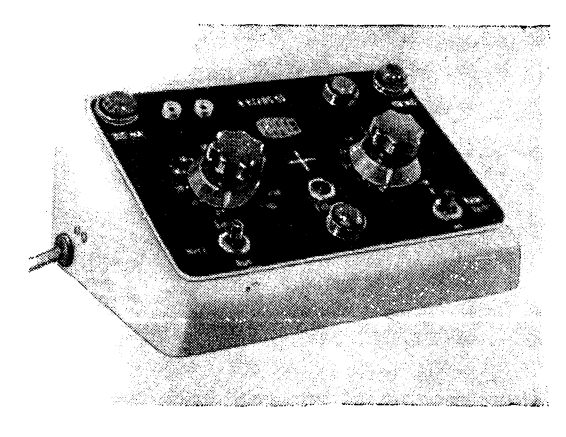


Рис. 417. Электронное реле времени 8EZ/BS 53 для отбора дистиллата в паровой фазе (Эрнст Хааге, Мюльгейм—Рур).

| Флегмовое число | Период включения, сек. |
|---|---|
| 5 | 2 |
| 10 | 1 |
| 20 | 0,5 |
| 50 | 0,2 |

Если электронное реле снабжено переключателем для работы в нормальнозамкнутом и нормальноразомкнутом положениях, то можно устанавливать обратные величины флегмовых отношений. т. е. получать флегмовые числа ниже 1.

| Нормальноразомкнутое положение | Нормальнозамкнутое положение |
|---|---|
| 1 : 1 | 1 : 1 |
| 2 : 1 | 1 : 2 =0,5 : 1 |
| 3 : 1 | 1 : 3 =0,33 : 1 |
| 5 : 1 | 1 : 5 =0,2 : 1 |
| 10 : 1 | 1 : 10=0,1 : 1 |

Длительность и частоту включений можно произвольно варьировать путем замены контактных шайб. Пользуясь этим методом, добиваются при прецизионных разгонках повышенной точности регулирования флегмовых чисел в диапазоне от 20 до 100. Наоборот, при опытных и промышленных разгонках период включения во время отбора дистиллата увеличивают до 30 сек.

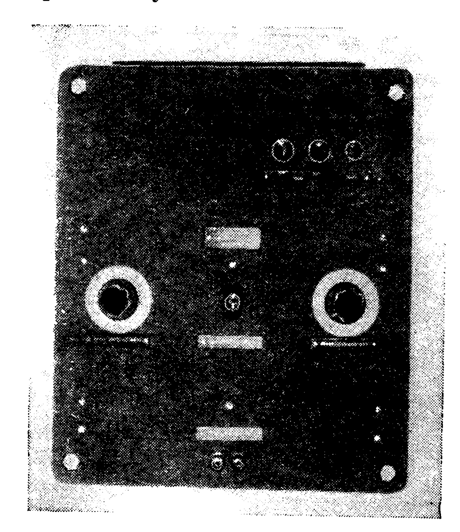


Рис. 418. Электронное реле времени конструкции Гензеля (В. Гензель, Лейпциг).

Значительно более дорогостоящие электронные реле позволяют менять продолжительность включений и пауз в пределах от 0,1 сек. до 20 мин. с точностью 1% [52]. Эти реле для фиксации определенного флегмового числа требуют установки двух величин — продолжительности включения и паузы между включениями. На рис. 417 изображено электронное реле времени типа 8 EZ/BS 53, специально разработанное для случая отбора дистиллата в паровой фазе. Это реле работает от сети переменного тока 220 *в* и приводит в действие электромагнитную катушку в головке ректификационной колонки, снабженной двумя конденсаторами паров для раздельной конденсации дистиллата и орошения.

Электронное реле времени конструкции Гензеля (рис. 418) предназначено для регулирования флегмовых чисел в интервале от 1 до 100; оно работает от сети переменного тока 220 *в* при максимальной силе тока в контактах 1 *а*.

## 8.42 Регулирование скорости выкипания

Предпосылкой регулирования флегмового числа по частоте и длительности включений при отборе дистиллата является постоянство нагрузки колонки. При использовании головок с установкой флегмового числа вручную регулирование скорости выкипания

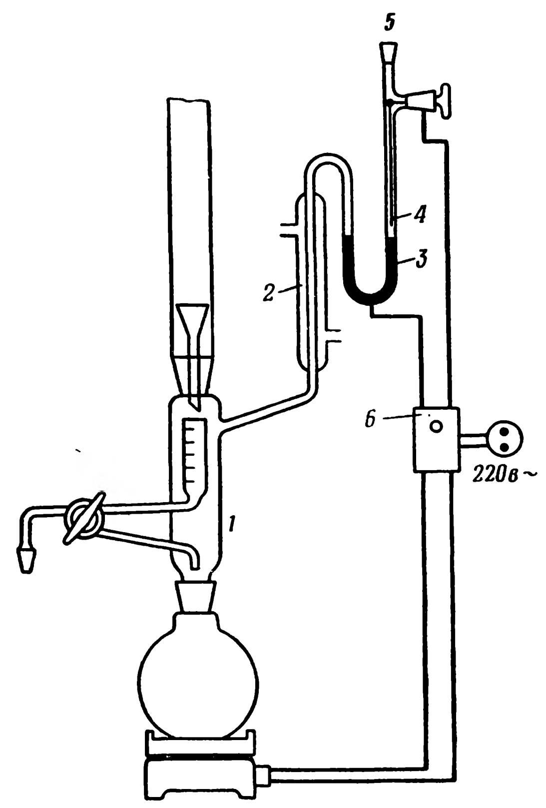



Рис. 419. Устройство для регулирования нагрузки по перепаду давления в колонке.

*1* — измеритель количества флегмы, стекающей в куб; *2* — предохранительный холодильник; *3* — контактный манометр; *4* — подвижный контакт; *5* — соединение с атмосферой или с головкой колонки; *6* — реле.

также является необходимым для обеспечения постоянства разделяющей способности и воспроизводимости результатов. Применяют два метода: поддержание постоянным обогрева куба (главным образом в процессах дистилляции) и регулирование обогрева куба по перепаду давления в колонке (в процессах ректификации).

Поддержание постоянства электрообогрева куба может быть, естественно, использовано и в процессах ректификации, однако этот метод требует частого контроля нагрузки, особенно в случае существенной разницы теплот испарения компонентов кубовой жидкости. Регулирование обогрева куба по перепаду давления в колонке является предпочтительным, поскольку перепад давления зависит от скорости движения паров (см. главу 4.11). Этот метод регулировки обладает также тем преимуществом, что колебания напряжения в сети при электрическом обогреве или давления и теплотворной способности газа при обогреве газовой горелкой в этом случае не оказывают влияния. На рис. 419 изображено применяемое для этой цели устройство по нормалям «дестинорм». Устройство *1* для измерения количества флегмы, стекающей из колонки в куб, имеет боковой отвод с холодильником *2*, предохраняющим от проникновения паров. Чтобы избежать подвисания дистиллата в боковом отводе или в самом холодильнике *2*, можно продувать их слабым током азота через счетчик пузырьков или, что проще, обогревать боковой отвод при помощи электроспирали. Холодильник соединен с контактным манометром *3*, имеющим подвижный контакт *4*; последний можно перемещать даже в процессе работы. Второе колено контактного манометра *5* во время ректификации при атмосферном давлении остается открытым; при вакуумной ректификации это колено соединяют с вакуумной линией, ведущей к головке колонки. Контактный манометр в комбинации с реле Т 15 (см. главу 8.22) заполняют ртутью; при использовании электронного реле в контактный манометр заливают органическую электропроводящую жидкость. Эта жидкость по сравнению с ртутью повышает чувствительность прибора примерно в 10 раз. Первоначально устанавливают при помощи реостата заданную нагрузку, соответствующую определенному перепаду

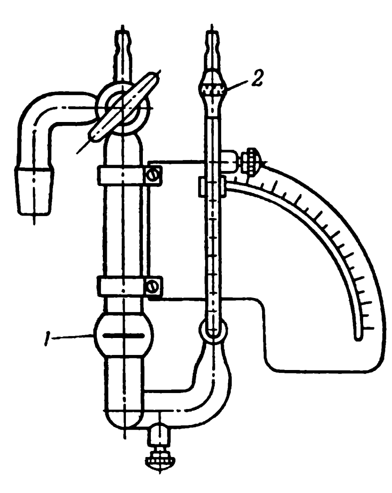



Рис. 420. Контактный манометр с подвижным коленом (предприятие «Шотт», Майнц).

*1* — отметка для заполнения; *2* — стеклянный фильтр № 1.

давления. Затем опускают острие контакта до мениска контактной жидкости и несколько увеличивают силу тока. Реле связано с подогревателем куба и выключает его при замыкании контакта. Целесообразно организовать регулирование таким образом, чтобы $^2/_3$ мощности подогревателя было включено постоянно и только $^1/_3$ мощности была бы связана с реле и контактным манометром. Рекомендуется применять реле с запаздыванием включения (см. рис. 383), чтобы в процессе кипения жидкости в кубе случайные толчки не приводили к включению реле. Целесообразно также пользоваться контактными манометрами с подвижным коленом (рис. 420), которые снабжены миллиметровой и угловой шкалами [53]. При применении газового обогрева контактный манометр связывают с газовым реле (см. главу 8.22) или комбинируют дифференциальный манометр для измерения перепада давления в колонке с терморегулятором.

## 8.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСТИЛЛАТА В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ

Ввиду того что температура верха колонки не определяет однозначно степень чистоты дистиллата, целесообразно определять в процессе ректификации также и другие физические свойства дистиллата без отбора последнего. Для этого необходимо осуществлять измерения на линии возврата орошения в колонку, что дает возможность своевременно изменять режим процесса ректификации в соответствии с результатами измерений для обеспечения требуемого состава дистиллата.

В лабораторных колонках можно определять следующие физические свойства [54][1]): температуру затвердевания, показатель преломления, диэлектрическую постоянную.

Во всех случаях, кроме определения температуры затвердевания, представляет трудность термостатирование исследуемой жидкости, температура которой обычно непрерывно возрастает в процессе ректификации.

### 8.51 Определение температуры затвердевания

В условиях ректификации высококипящих жирных кислот Янцен и Тидке применили удобное устройство для определения температуры затвердевания веществ с высокой температурой плавления (рис. 421). Первоначально дистиллат или орошение попадает через капельницу в капилляр, омываемый термостатирующей

[1]) Наряду с указанными физическими свойствами можно также измерять во время лабораторной ректификации вязкость, плотность и другие свойства (см. главу 8.54).— *Прим. ред.*

жидкостью, как в приборе Тиле для определения температуры плавления. Постепенно понижая температуру циркулирующей жидкости, определяют точку затвердевания дистиллата по показаниям термометра *2*. В этот период последующие порции дистиллата поступают в приемник *4* по переточной трубке *3*. После этого, постепенно повышая температуру термостатирующей жидкости, определяют таким же образом температуру плавления дистиллата.

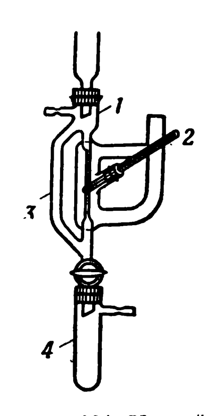



Рис. 421. Устройство Янцена и Тидке для определения температуры затвердевания легко затвердевающих веществ.

Мюллер и Ценшельский [55] разработали автоматический прибор, регистрирующий температуру плавления с точностью $\pm 0{,}25°$ в течение произвольного промежутка времени.

## 8.52 Измерение показателя преломления

Показатель преломления наряду с температурой кипения широко используют для характеристики органических веществ [54]. Особенно при разделении близкокипящих веществ непрерывное измерение показателя преломления дистиллата позволяет своевременно изменять режим ректификации таким образом, чтобы по возможности сократить промежуточные фракции и, следовательно, увеличить выход целевого продукта.

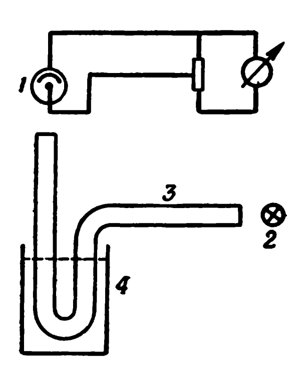



Рис. 422. Принципиальная схема фотоэлектрического рефрактометра системы Карера и Ора.

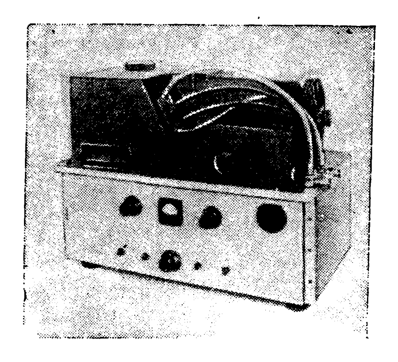


Рис. 423. Регистрирующий электрорефрактометр (рефрактограф) Цейса (Карл Цейс, Оберкохем, Вюртемберг).

Рефрактометр, основанный на фотоэлектрическом принципе, позволяет производить измерения по показаниям электрического указывающего или регистрирующего прибора. Схема подобного

прибора изображена на рис. 422 [56]. Между селеновым фотоэлементом *1* и источником света *2* в виде лампы, наполненной парами натрия, помещен U-образный светопроводящий стержень *3*. При погружении этого стержня в кювету *4* с исследуемой жидкостью

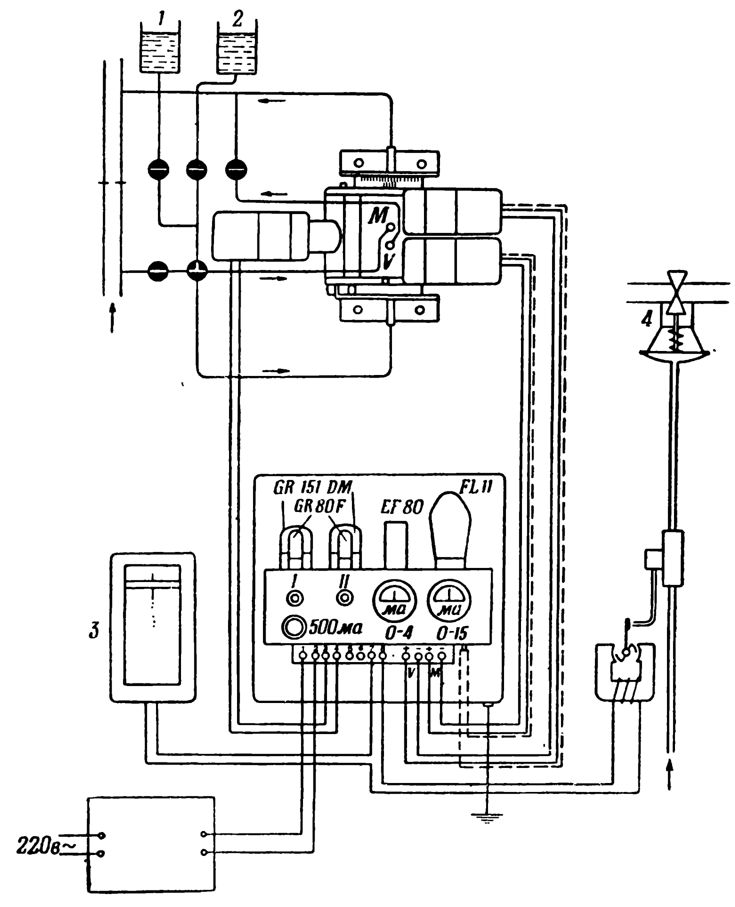



Рис. 424. Фотоэлектрический прибор для измерения концентрации (предприятие «Визомат», Лейпциг).

освещенность фотоячейки *1* изменяется в зависимости от рассеяния света, которое в свою очередь определяется показателем преломления жидкости. Другие модели рефрактометров подробно рассмотрены Гёрлихом [57]. Автоматические проточные рефрактометры с непрерывной записью показаний разработаны Томасом с сотрудниками [58] и Лэтчамом [59]. Рефрактограф Цейса, представляющий собой регистрирующий электрорефрактометр с диапа-

зоном измерений $n_D$ от 1,3000 до 1,7000, является комбинацией рефрактометра Аббе с фотоэлектрическим устройством, позволяющим осуществить дистанционную регистрацию показаний или же регулирование. Этот прибор без футляра изображен на рис. 423. Две пары гибких шлангов служат для подвода и отвода термостатирующей жидкости и для непрерывного протекания исследуемой жидкости. Продолговатое смотровое окно, расположенное слева, позволяет контролировать регистрируемую величину показателя преломления, а через круглое смотровое окно, расположенное справа, можно наблюдать за взаимным расположением пограничной линии и крестовидной отметки на шкале. В качестве записывающего устройства особенно удобен компенсограф; пригодно также самопишущее устройство с многокрасочной точечной записью.

Измеритель концентрации «Визомат» (рис. 424) является дифференциальным прибором и показывает разность показателей преломления исследуемой жидкости *1* и эталонной жидкости *2*. Эта разница в показателях преломления вызывает фототок между измерительной и эталонной ячейками, который усиливают при помощи электронной схемы и далее регистрируют самопишущим прибором *3*, либо используют для управления регулятором *4*. Диапазон измерений составляет $\pm 0{,}02$ по отношению к средней величине показателя преломления, на которую рассчитан прибор. Средняя точность измерений составляет примерно $\Delta n = 0{,}0001$. Для автоматической записи разности показателей преломления как функции времени могут быть также использованы интерферометры. Прибор, разработанный Киджелесом и Соубером [60] имеет фотоэлектрическую ячейку величиной 25 *мм* и обеспечивает точность показаний в 2 единицы в шестом знаке после запятой при использовании в качестве источника света зеленой линии Hg.

## 8.53 Измерение диэлектрической постоянной

Все более широкое применение физических методов измерения в лабораториях привело к дальнейшей разработке методов определения диэлектрической постоянной (ДП). Этот метод измерения обладает особыми преимуществами при ректификации смесей, содержащих воду (ДП = 80), а также смесей веществ с резко отличными значениями ДП. В качестве таких примеров можно назвать смеси уксусной кислоты (ДП = 6,13) и уксусного ангидрида (ДП = 22,2), а также смеси метилового спирта и толуола. Азеотропная смесь метилового спирта и толуола, образующаяся при ректификации, имеет значение ДП=26,8 по сравнению с величиной ДП для исходных компонентов, равной соответственно 33,8 и 2,37 [61]. На рис. 425 изображено устройство Эме [61], используемое для контроля процесса ректификации. Измерительная ячейка этого устрой-

ства может быть помещена в линию возврата орошения в колонку, что обеспечивает возможность своевременно изменять режим ректификации. Прибор для измерения ДП — электрограф типа «Эло» 2 [62], также предназначенный для непрерывных измерений, снабжен самопишущим устройством и может быть присоединен к регулятору. В последнее время появились измерительные микроячейки объемом от 1,5 до 2,0 *мл*. Основные требования, которые необходимо соблюдать при измерении ДП, подробно рассмотрены в работах Эме с сотрудниками [63] и Слевогта [62]. Монография Эме [61] содержит ценный обзор полученных до настоящего времени значений ДП для различных веществ с указанием длины волны, температуры опыта и температурного коэффициента ДП. Прибор для измерения ДП, разработанный Эме, показан на рис. 426.

## 8.54 Измерение прочих физических свойств

При измерениях плотности в процессе лабораторной ректификации обычно имеются в распоряжении лишь небольшие количества жидкости порядка нескольких миллилитров, если эти измерения проводить непосредственно в колонке. Ввиду этого методы, обычно применяемые в промышленности, оказываются неприемлемыми.

Однако представляется возможным измерять плотность дистиллата непосредственно в головке колонки, используя принцип сообщающихся сосудов. Подобное устройство, которое может быть расположено в головке соответствующей конструкции, описал Круцш [64].

Для этого способа, обычно применяемого при ректификации при атмосферном давлении, необходимо 1—2 *мл* испытуемой жидкости. Колебания температуры, как показал Круцш, можно учесть расчетным путем. При высоте столба жидкости 50 *см* максимальная погрешность не превышает 0,2% [64]. Весовой плотномер по Клазену [65], требующий 8 *мл* исследуемой пробы для каждого измерения, обеспечивает точность $10^{-3}$ *г/см*$^3$ и также может быть использован в условиях аналитических разгонок.

Значительно более высокую точность измерений плотности достигают применением метода падения или всплывания капли[1]). Как указывает Неттешайм [72], при весе капли около 3 *мг* можно получить воспроизводимость измерений порядка 0,5%. Метод падения капли [54], применяемый прежде всего для определения плотности тяжелой воды, при объеме капли в пределах от 0,01 до 0,2 *мл* обеспечивает точность измерений $10^{-6}$ *г/см*$^3$. При этом оба

[1]) Измеряемой величиной является соответственно время падения или всплывания капли исследуемого вещества в специально подбираемой жидкости.— *Прим. ред.*

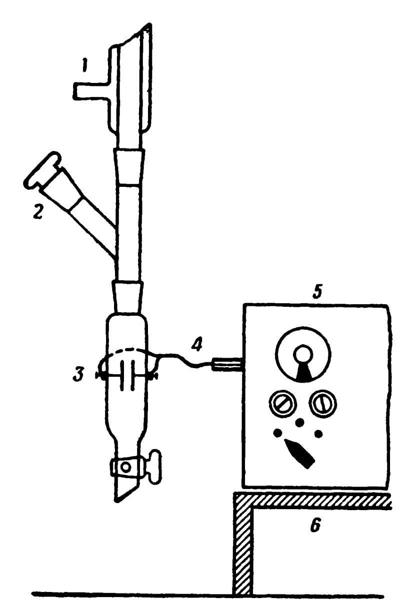



Рис. 425. Устройство Эме для измерения диэлектрической постоянной (ДП) в процессе ректификации.

*1* — холодильник; *2* — штуцер для ввода эталонной жидкости при калибровке; *3* — измерительная ячейка; *4* — экранированный кабель; *5* — прибор для измерения ДП; *6* — подставка.

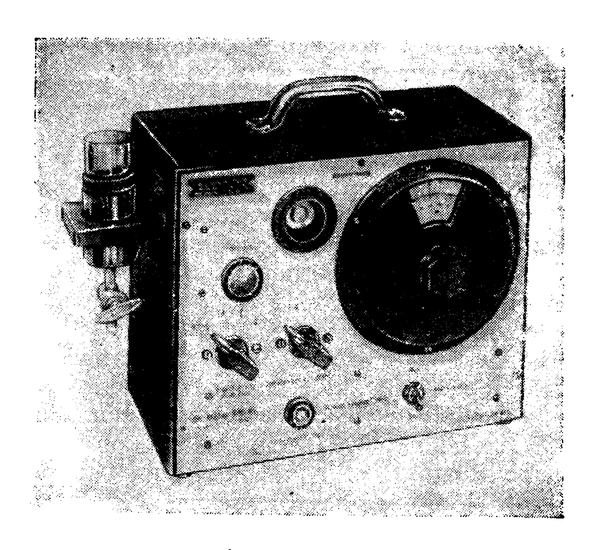


Рис. 426. Прибор для измерения диэлектрической постоянной (тип 600), разработанный Эме (Франц Кюстнер, Дрезден).

приведенных способа предполагают термостатирование в пределах $\pm 0{,}001°$. Особое преимущество этих способов состоит в том, что необходимо очень небольшое количество исследуемой пробы.

В промышленности, особенно нефтеперерабатывающей, более широкое применение нашли методы непрерывного измерения вязкости. Эти методы могут быть использованы и в технике лабораторной ректификации. Обзор различных конструкций вискозиметров непрерывного действия, применяемых в процессах рафинирования нефти, опубликовал Фрицше [66].

Применяемые все шире в химической промышленности проточные измерительные приборы, такие, как инфракрасный спектрометр, ультрафиолетовый спектрофотометр и масс-спектрометр, могут найти применение и при лабораторной ректификации, прежде всего при аналитических разгонках.

В последнее время начали приобретать значение радиохимические методы контроля процесса ректификации. Применение этих методов особенно целесообразно при анализе фракций в процессах ректификации многокомпонентных смесей углеводородов, спиртов или кислот с близкими физическими свойствами благодаря экономии времени. В этом случае в исходную смесь вводят определенное количество меченого вещества, содержание которого в отдельных фракциях необходимо контролировать. Хьюгс и Мэлокой определяли при помощи $C^{14}$ $H_3OH$ состав и давление в системе $CH_3OH - C_2H_5OH - H_2O$ и следили за протеканием процесса ректификации. Аналогичным путем можно производить испытания эффективности колонок [67].

## 8.6 ИЗМЕРЕНИЕ РАСХОДА И ДОЗИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Техника работы с газами исчерпывающе рассмотрена в монографиях Бернгауэра [68] и Виттенбергера [69], ввиду чего нет необходимости детально обсуждать связанные с этим вопросы. Дозирование и измерение количеств газа или пара в технике лабораторной ректификации необходимо при низкотемпературной ректификации (см. главу 5.31), перегонке с паром (6.1), а также при так называемой адсорбционной ректификации (см. главу 6.3). Кроме того, при ректификации легко воспламеняющихся или же сильно гигроскопичных веществ может оказаться необходимым проводить процесс в атмосфере инертного газа (чаще всего азота), что также требует измерения количества пропускаемого газа.

В главе 6.1 уже были рассмотрены соответствующие косвенные методы измерения количества пара применительно к перегонке с насыщенным и перегретым водяным паром. Для измерения количества газов и жидкостей при повышенных давлениях в лабораториях чаще всего применяют ротаметры с поплавком. Расходомеры, основанные на счете пузырьков, а также капиллярные

реометры требуют предварительной калибровки по газовым часам, в то время как ротаметры поставляются с калибровочными кривыми для определенных газов и жидкостей со шкалой в *нл/час* (0°, 760 *мм* рт. ст.) или же в *нм*³*/час*. На рис. 427 приведены конструкции ротаметров, обычно применяемые в лабораториях. Набор ротаметров по Уобсеру (рис. 428) позволяет производить переключение на другой диапазон измерений при сильно изменяющемся расходе газов. и жидкостей. Для контроля за количеством охла-

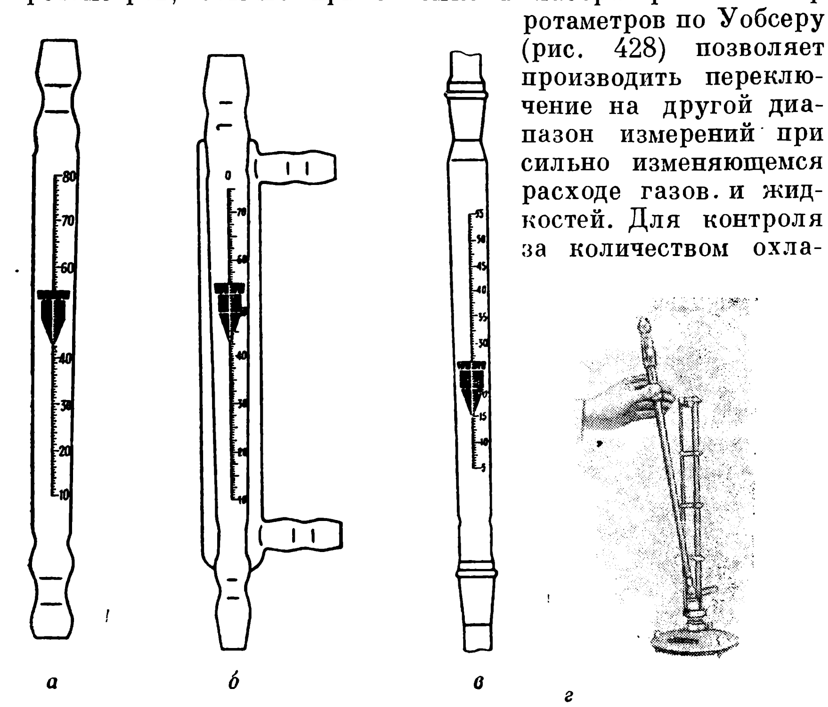



Рис. 427. Различные конструкции лабораторных ротаметров (предприятие Хенига по изготовлению ротаметров, аппаратуры и машин, Аахен).

*а*—с наконечником для резиновой трубки; *б*—с наконечником для резиновой трубки и с термостатированием; *в*—со стандартными шлифами; *г*—в арматуре.

ждающей воды при ректификации оказались пригодными ротаметры типа TW 160 (рис. 429) в интервале расходов от 0,1 до 15 *л/мин* при точности измерений $\pm 3\%$ и типа TW 300 для диапазона от 0,1 до 10 *л/мин* (точность показаний $\pm 1,5\%$). В конические стеклянные измерительные трубки вставляют поплавки из различных материалов в зависимости от свойств протекающей в них жидкости. Специальные предохранительные клапаны [70] вызывают звуковой сигнал при частичном или полном прекращении подачи охлаждающей воды.

При осуществлении непрерывной ректификации сосуд с разделяемой смесью обычно помещают на такой высоте, чтобы гидроста-

тическое давление столба жидкости превосходило давление в колонке и обеспечивало непрерывную подачу питания. При использовании обычного стеклянного крана на линии подачи жидкости приходится часто производить регулировку, так как количество протекающей жидкости непрерывно уменьшается в результате постепенного понижения уровня в напорном сосуде. В случае применения крана с несколькими канавками и капельницы можно

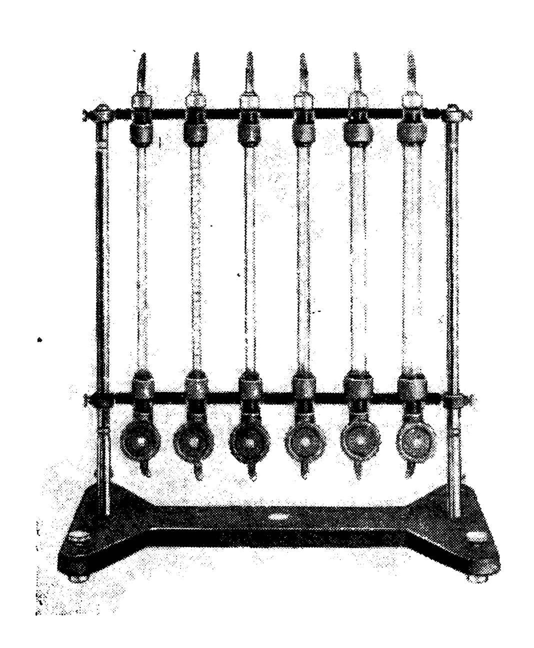
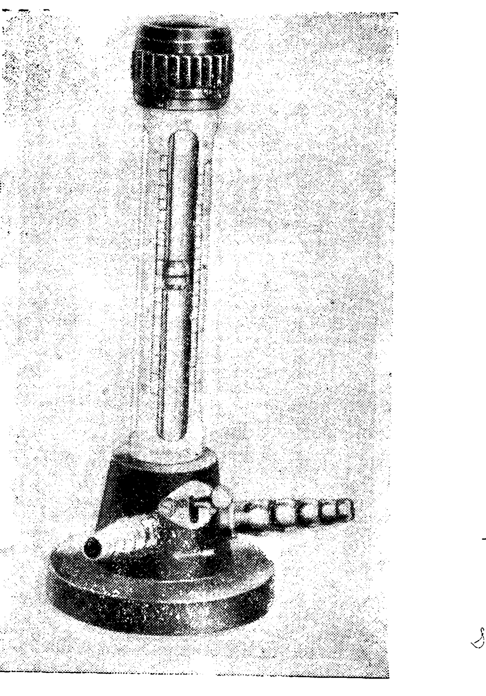


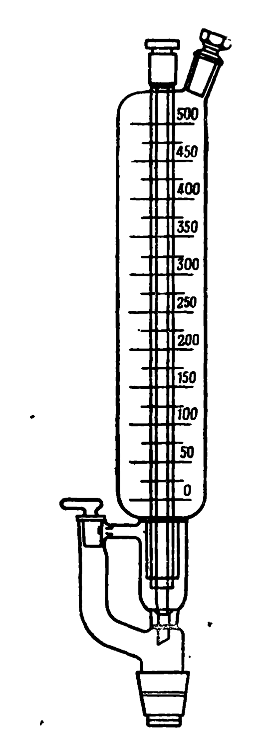
Рис. 428. Стенд с набором ротаметров для газов по Уобсеру (Народное предприятие по изготовлению измерительных приборов, Мединген).

непрерывно контролировать подачу, однако практически равномерный поток жидкости удается осуществить лишь при использовании принципа склянки Мариотта (см. рис. 225).

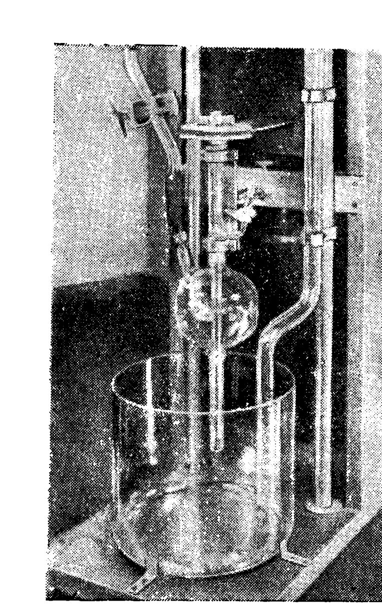
Для наполнения из большой бутыли можно использовать давление сжатого воздуха, получаемое с помощью ручной резиновой груши. Напорный сосуд к пленочному дистилляционному прибору Креля (см. рис. 204) снабжен стеклянным краном, обеспечивающим очень равномерное капельное дозирование жидкости. В капельнице № 8053, предложенной Тилертом (рис. 430), использованы оба упомянутые выше принципа; эта капельница работает с выравниванием давления по принципу сосуда Мариотта и с регулировкой с помощью крана. Видоизменение сосуда Мариотта,

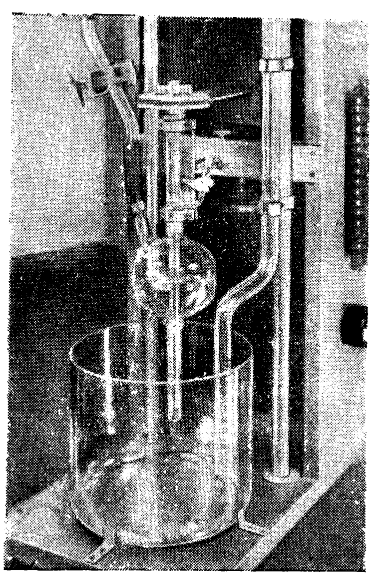


Р и с. 429. Ротаметр конструкции Уобсера (тип TW160) для дозирования охлаждающей воды (Народное предприятие по изготовлению измерительных приборов, Мединген).




Р и с. 430. Капельница конструкции Тилерта с выравниванием давления по принципу склянки Мариотта и регулировочным краном (предприятие «Нормаг», Гофгейм/Таунус).





Р и с. 431. Иенский циркуляционный насос из стекла, модель 100 (Народное стекольное предприятие «Шотт», Иена).

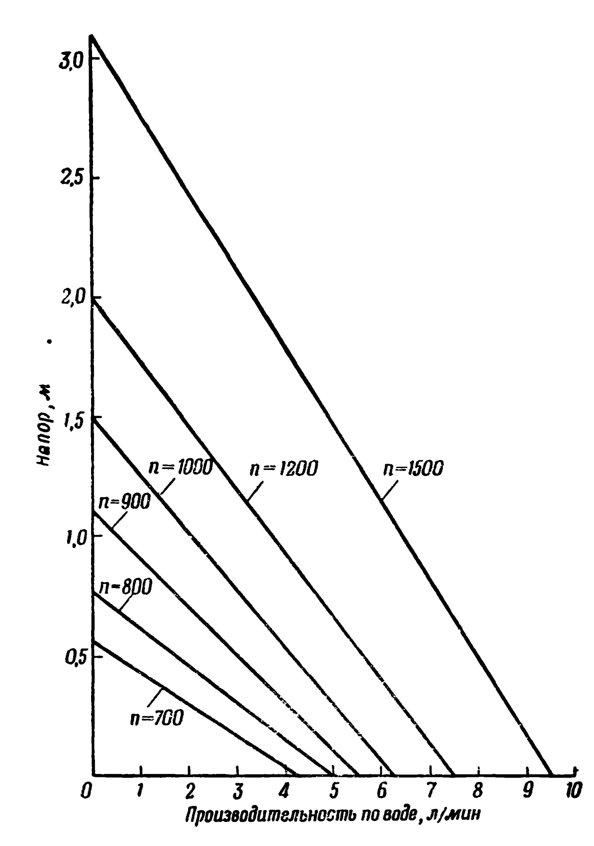
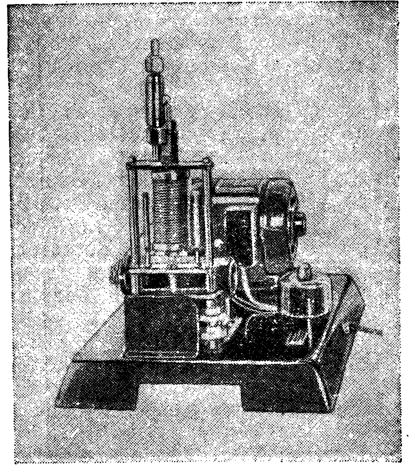
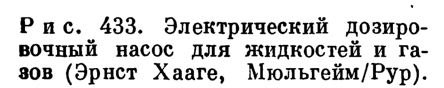



Рис. 432. Производительность иенского циркуляционного насоса из стекла, модель 100 (Народное стекольное предприятие «Шотт», Иена).




Рис. 433. Электрический дозировочный насос для жидкостей и газов (Эрнст Хааге, Мюльгейм/Рур).

произведенное Фогтом [71] с применением капилляра, позволяет точно дозировать малые количества жидкости со скоростью 1—4 капли в 1 минуту.

Весьма удобен изготовляемый в Иене циркуляционный насос из стекла, модель 100 (рис. 431). Его производительность и создаваемый напор зависят от числа оборотов мотора и определяются по диаграмме, приведенной на рис. 432. Электрический дозировочный насос конструкции Хааге применяют для непрерывной подачи газов и жидкостей при напоре до 20 *м* водяного столба. Стандартные модели без сальника изготовляют для производительностей от 15 *мл/час* до 1500 *л/час* из нержавеющей стали V4A, томпака и стеклопластиков (рис. 433).

## ЛИТЕРАТУРА


1. Eder F. X., Moderne Meßmethoden der Physik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1952).
2. Krönert J., Physikalische Meßmethoden, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig (1951).
3. Henning F., Temperaturmessung, Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig (1951).
4. Westhoff G., Temperaturmessung und Temperaturregelung im Betrieb, VEB Verlag Technik, Berlin (1954).
5. «Regelungstechnik», Zeitschrift für Steuern und Regeln, Verlag von R Oldenbourg, München.
6. Schäfer O., Grundlagen der selbsttätigen Regelung, Franzis-Verlag, München (1953).
7. Oppelt W., Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim (1954).
8. Kretzmann R., Handbuch der industriellen Elektronik, Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik G.m.b.H., Berlin—Borsigwalde (1954).
9. Parker Ph., Elektronics, Edvard Arnold & Co., London (1950).
10. Markus J., Zeluff V., Elektronics for communication engineers, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1952).
11. RKW Auslandsdienst, Heft 23, Chemische Technik in USA, Anhang VI: Einige amerikanische Meß- und Regelgeräte, Verlag Carl Hanser, München (1954).
12. Dechema-Erfahrungsaustausch «Elemente der Meß- und Regelapparate», Dechema, Frankfurt/Main (1953).
13. Rolfson F. B., et al., Analytic. Chem., 20, 1014—1019 (1948).
14. Röck H., Chemie-Ing.-Techn., 28, 489—495 (1956).
15. Ulusoy E., Chemiker-Ztg., 79, 46—48 (1955).
16. Winkler O., Chemie-Ing.-Techn., 25, 1—11 (1953).
17. Telle W., ABC der Laboratoriumsgeräte, Fachbuchverlag, G.m.b.H., Leipzig (1953).
18. Friedrichs F., Das Glas im chemischen Laboratorium, Springer-Verlag (1954).
19. Piatti L., Marti W., Chemie-Ing.-Techn., 28, 473—475 (1956).
20. Hersteller: Elektro-Apparatus-Werke J. W. Stalin, Berlin—Treptow.
21. Hesteller: VEB Meßgerätewerk, Quedlingburg.
22. Hersteller: VEB Meßgeräte- und Armaturenwerk Karl Marx, Magdeburg.
23. Hersteller: Visomat G.m.b.H., Leipzig.
24. Hersteller: VEB Thermometerwerk, Geraberg.
25. Walter M., Relaisbuch, Frankhsche Verlagshandlung, Stuttgart (1951).

26. Kataloge VEB (K) Statex, Ilmenau; Hermann Juchheim, Ilmenau; Glas-Triebel, Mannheim-Käfertal; Johannes Hildebrandt, Mannheim.
27. Hornauer W., Industrielle Automatisierungs—Technik, VEB Verlag Technik, Berlin (1955).
28. Hersteller: Friedrich Geyer, Ilmenau/Thür.
29. Thormann K., Dechema-Erfahrungsaustausch, Arbeitsmethoden und Geräte, «Destillieren und Rektifizieren», Sept. 1950.
30. Jaeckel R., Dechema-Erfahrungsaustausch «Vakuumtechnik», Dechema. Frankfurt/Main (1956).
31. DIN-Blatt 3700.
32. Nickel E., Gas- und Wasserfach, Beilage «Bau und Betrieb», 6, Nr. 5 (Ausg. Gas) (1954).
33. Holland-Merten E. L., Handbuch der Vakuumtechnik, 3 Aufl.. VEB Wilheim Knapp, Verlag, Halle/Saale (1953).
34. Hersteller: Willy Kuhner, Frauenwald.
35. Krell E., Chem. Techn., 3, 333—336 (1951).
36. Newman M. S., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 12, 274 (1940).
37. Gilmont R., Ind. Eng. Chem., analyt. Edit., 18, 633—636 (1946).
38. Hersteller: Normschliff Glasgeräte G.m.b.H., Wertheim.
39. Young C. G., et al., Canad. J. Technol., 29, 447—450 (1951).
40. Coulson E. A., Warne R. J., J. Sci. Instruments, 21, 122—123 (1944).
41. Mönch G. C., Hochvakuumtechnik, Rudolf A. Lang Verlag, Pößneck (1950).
42. Gaede W., Z. techn. Physik, 15, 664 (1934).
43. Jaeckel R., Kleinste Drücke, ihre Messung und Erzeugung, Springer-Verlag, Berlin (1950); Laporte H., Hochvakuum, seine Erzeugung, Messung und Anwendung im Laboratorium, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle/Saale (1951), Yarwood J., Hochvakuumtechnik, Rudolf A. Lang Verlag, Berlin-Charlottenburg (1955).
44. Ebert H., Kompressionsvakuummeter, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1951).
45. Hersteller: E. Leybold's Nachfolger, Köln-Bayental.
46. Hersteller: Deutsche Vakuumapparate Dreyer & Holland-Merten G. m. b. H., Sangerhausen.
47. Hersteller: Gerätebauanstalt Balzers, Lichtenstein; Heraeus, Hanau. E. Leybold's Nachf., Köln—Bayental; Arthur Pfeiffer, Wetzlar.
48. Hersteller: Heraeus, Hanau.
49. Penning, Ziock R., Philips Techn. Rundschau, Juli 1937; Vakuummeßtechnik, Glaß- und Hochvakuumtechnik, 1, 3—61 (1952).
50. Nisbet J. S., J. Sci. Instrument, 26, 271—273 (1949).
51. Melpolder F. W., Ind. Eng. Chem., 39, 617 (1947).
52. Fischer H. E., Analyt. Chem., 20, 982 (1948).
53. Stage H., Chemie-Ing.-Techn., 22, 374—375 (1950).
54. Houben-Weyl, herausgegeben von Müller E., Methoden der organischen Chemie. Physikalische Methoden, Teil 1 und 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955).
55. Müller R. H., Zenchelsky S. T., Analytic. Chem., 24, 844—847 (1952).
56. Karrer E., Orr R. S., J. opt. Soc. America, 36, 42 (1946).
57. Görlich P., Die Anwendung der Photozellen, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig K. G., Leipzig (1954).
58. Thomas G. R., et al., Analytic. Chem., 22, 1221—1223 (1950).
59. Latchum J. W., пат. США 2529030 (1950).
60. Kegeles G., Sober H. A., Analytic. Chem., 24, 654—660 (1952).
61. Oehme F., Chemische Analyse durch Messung von Dielektrizitäts-Konstanten, Verlag VEB Laborchemie, Apolda (1953).
62. Slevogt K. E., Dechema-Monographie, Bd. 14, 1950, S. 97—120; Bd. 17, S. 95—107 (1951).

63. Oehme F., Wolf S., Chem. Techn., 2, 216 (1950); Oehme F., Ebert G., Die Pharmazie, 6, 471 (1951); Oehme F., Chem. Techn., 2, 349 (1950); Oehme F., Chem. Techn., 3, 171 (1951).
64. Krutzsch J., Chemie-Ing.-Techn., 21, 467—468 (1949).
65. Clasen H., Chemie-Ing.-Techn., 28, 45—48 (1956).
66. Fritzsche R. W., Petrol. Proc., 7, 1138—1143 (1952).
67. Hedenetz H., Chem. Techn., 8, 82—84 (1956).
68. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1947).
69. Wittenberger W., Chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1950).
70. Hersteller: Friedrich Geyer, Ilmenau.
71. Vogt W., Chemie-Ing.-Techn., 23, 580—581 (1951).
72. Nettecheim G., Erdöl und Kohle, 10, 73—74 (1957).

# 9 ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ И ВВОД В ЭКСПЛУАТАЦИЮ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

## 9.1 · ПЛАНИРОВКА ПОМЕЩЕНИЯ

Основные требования, которые необходимо принимать во внимание при проектировании новых лабораторий, рассмотрены в книге Бере [1], а также в обстоятельных работах Колемана [2] и Шрамма [3], которые учитывают специфику техники ректификации. Для оборудования дистилляционной лаборатории необходимо

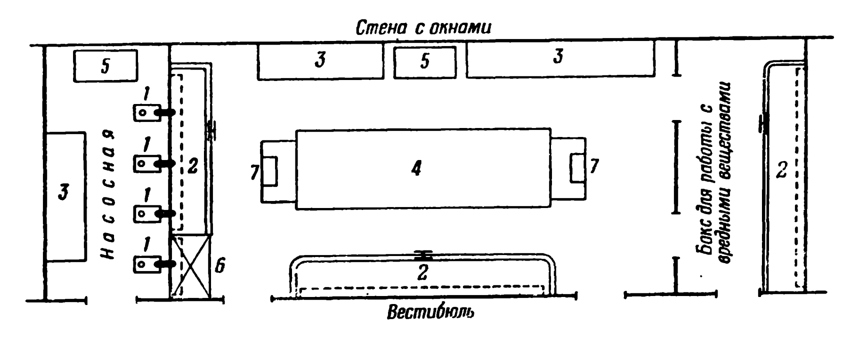



Рис. 434. Планировка дистилляционной лаборатории, расположенной в удлиненной комнате, с боксом для работ с вредными веществами и помещением для вакуум-насосов.

*1* — насос; *2* — стенд для монтажа аппаратуры; *3* —лабораторный стол; *4* —рабочий стол; *5* — письменный стол; *6* — стенд для монтажа аппаратуры в вытяжном шкафу; *7* — раковина.

помещение с протяженными и высокими стенами, на которых крепят аппаратуру. Примеры рациональной планировки различных лабораторных помещений приведены на рис. 434, 435, 437.

### *Планировка помещения удлиненной формы (рис. 434)*

Для уменьшения шума вакуум-насосы в дистилляционной лаборатории располагают в отдельном помещении (насосной). При этом вакуум-насосы *1* устанавливают у стены, отделяющей насосную от лабораторного помещения, чтобы по возможности сократить длину вакуумных коммуникаций. Таким образом, противоположную сторону стены отводят под стенд *2* для крепления

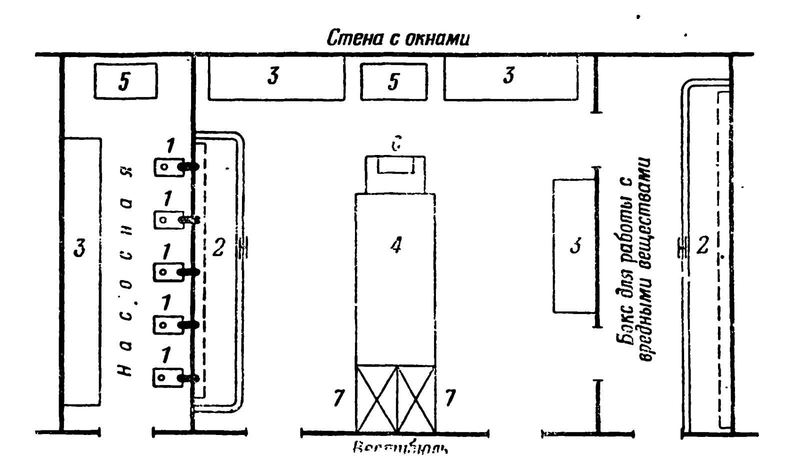



Рис. 435. Планировка дистилляционной лаборатории, расположенной в укороченной комнате, с боксом для работ с вредными веществами и помещением для вакуум-насосов.

1 —насос; 2 —стенд для монтажа аппаратуры; 3 —лабораторный стол; 4 — рабочий стол; 5 — письменный стол; 6 —раковина; 7 — вытяжной шкаф.

вакуум-ректификационной аппаратуры. Для удобства регуляторы вакуума и вакуумметры располагают непосредственно за стендом. Насосную можно одновременно использовать в качестве небольшой слесарной мастерской.

У стены с окнами располагают лабораторные столы *3*, к которым подведены электроэнергия и вода. На этих столах производят главным образом измерения различных физических свойств получаемых фракций: показателя преломления с помощью рефрактометра Аббе или интерферометра; температур затвердевания и плавления; диэлектрической постоянной; оптического вращения с помощью поляриметра. Рабочие столы *4*, расположенные в центре комнаты, предназначены в основном для химических работ. У большой стены, выходящей в вестибюль, также располагают стенды. Для работ с вредными и ядовитыми веществами, вызывающими в качестве первого симптома головную боль и го-

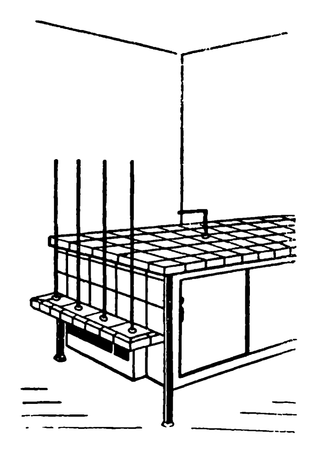


Рис. 436. Лабораторный стол со штативами в торцевой части (предприятие Лейбольда по оборудованию лабораторий, Кельн—Байенталь).

ловокружение, таких, как эфир, бензол, хлорированные углеводороды или органические нитросоединения, предусматривают специальное изолированное помещение (бокс) с хорошей вентиляцией (40-кратный обмен в 1 час). Это помещение отделяют от дистилляционной лаборатории застекленной перегородкой (из армированного стекла), через которую можно непрерывно наблюдать из лаборатории за аппаратурой. В случае применения автоматических

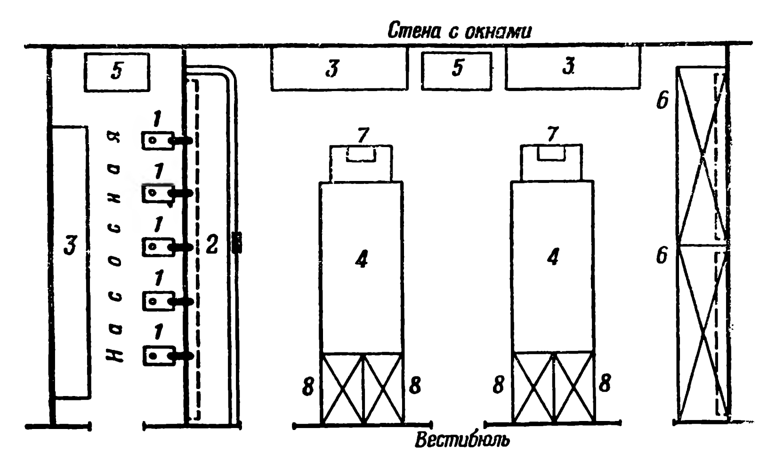



Рис. 437. Планировка дистилляционной лаборатории, расположенной в укороченной комнате, с помещением для вакуум-насосов и высокими вытяжными шкафами.

*1* — насос; *2* — стенд для монтажа аппаратуры; *3* — лабораторный стол; *4* — рабочий стол; *5* — письменный стол; *6* — стенд для монтажа аппаратуры в вытяжном шкафу; *7* — раковина; *8* — вытяжной шкаф.

ректификационных установок пульты для измерений и обслуживания располагают на той стороне перегородки, которая обращена к лаборатории.

### *Планировка помещения укороченной формы (рис. 435)*

Принцип планировки тот же, что и в варианте, приведенном на рис. 434. В этом случае стенды располагают вдоль свободных поперечных стен, имеющих достаточную площадь. Хорошо вентилируемый бокс предназначен для работ с вредными веществами. Лабораторные столы *4*, расположенные поперек комнаты, могут иметь на торце штативы для крепления небольших аппаратов (рис. 436).

Второй вариант планировки помещения укороченной формы показан на рис. 437. При использовании преимущественно химиче-

ских методов исследования дистиллата в средней части помещения в поперечном направлении располагают два больших лабораторных стола. Вместо бокса предусмотрены два вытяжных шкафа *6*, оборудованные штативами для крепления аппаратуры. Один из

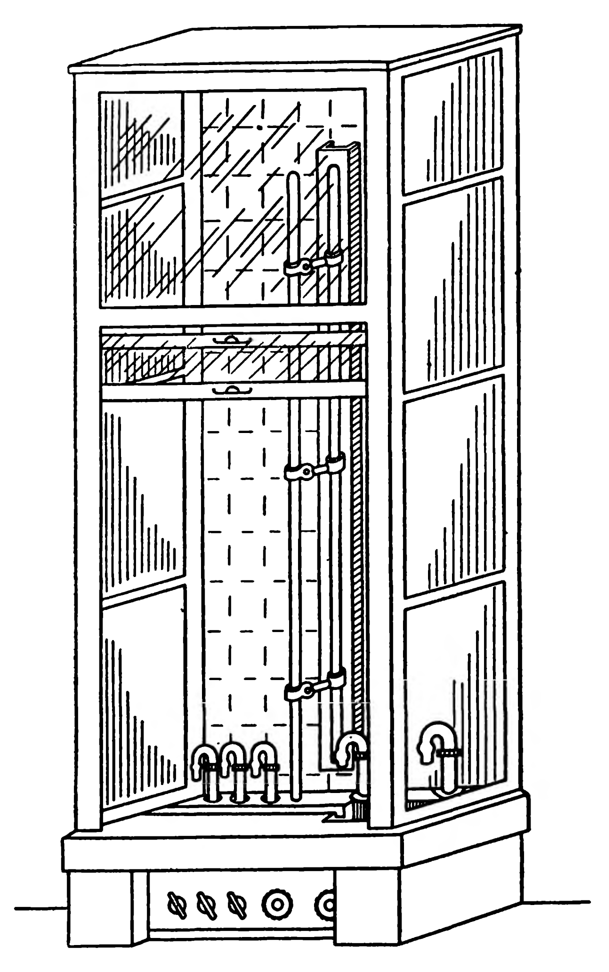


Рис. 438. Вытяжной шкаф со штативом.

них (рис. 438) имеет высоту от пола до потолка; второй вытяжной шкаф начинается с высоты стола и имеет приспособления для крепления небольших дистилляционных приборов. Скорость воздуха в дверцах вытяжного шкафа составляет 0,25—0,5 *м/сек.*

## 9.2 СТЕНДЫ И КОММУНИКАЦИИ

Стенды для ректификационной аппаратуры могут быть как сборными (из отдельных деталей), так и неподвижно смонтированными. На рис. 439 показан стенд первого типа, который специально собирают для конкретной установки. Передвижные стенды (рис. 440) дают возможность устанавливать аппаратуру в любом месте лабораторного помещения. Большие ректификационные установки целесообразнее монтировать на стационарных стендах, укрепленных на стене. Вмонтированные в стене металлические шины Иордаля (рис. 441,*а*) имеют отверстия, в которых на любой высоте

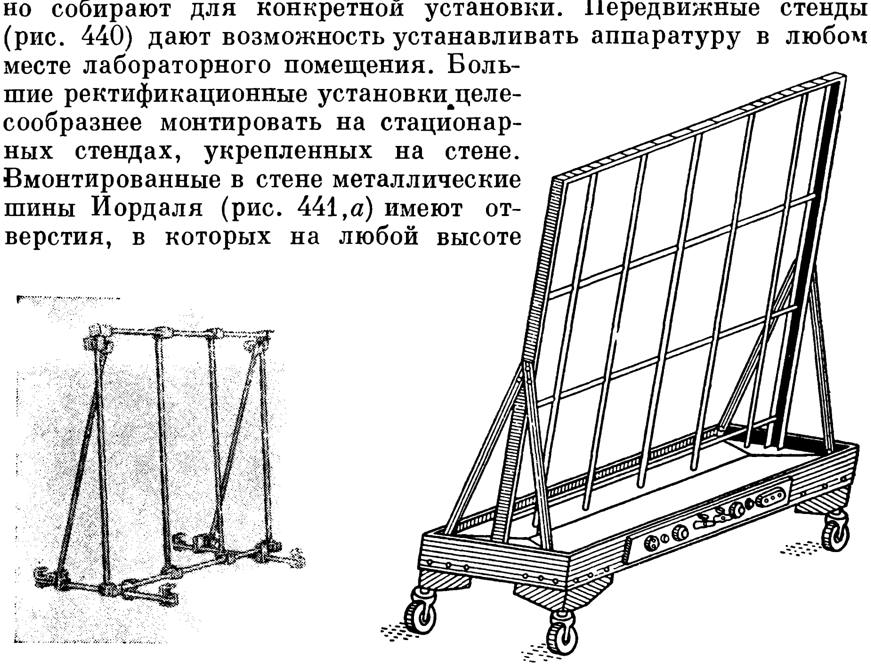


Рис. 439. Стенд из сборных деталей (Герард Плейгер, Анверс).

Рис. 440. Передвижной стенд.

можно закрепить держатели (рис. 441,*б*). С помощью поперечных перекладин можно осуществить подгонку этого устройства под конкретную аппаратуру (рис. 438). Однако на основе длительного опыта автор предпочитает конструкцию стенда, изображенную на рис. 442. Этот стенд составлен из отдельных секций шириной 1 *м*, зацементированных в стену и отделанных метлахской плиткой на высоту около 1,5 *м*. Внизу имеется облицованная кафелем ванна глубиной 80 *см*, предназначенная для задержания кубовой жидкости, которая может вылиться при разрыве стеклянной колбы. Кроме того, при воспламенении жидкости огонь в этом случае окажется локализованным непосредственно около установки.

По стене проведены коммуникации для воды и газа, а в случае необходимости — линии сжатого воздуха, вакуума и пара. Для

отвода отработанной воды служит сквозной общий сток. Поперечные доски позволяют устанавливать между стендом и стеной настольные приборы и инструменты (рис. 443). В качестве источника тока для аппаратуры хорошо себя зарекомендовали электрощиты, которые укрепляют между двумя секциями стенда (рис. 442). На

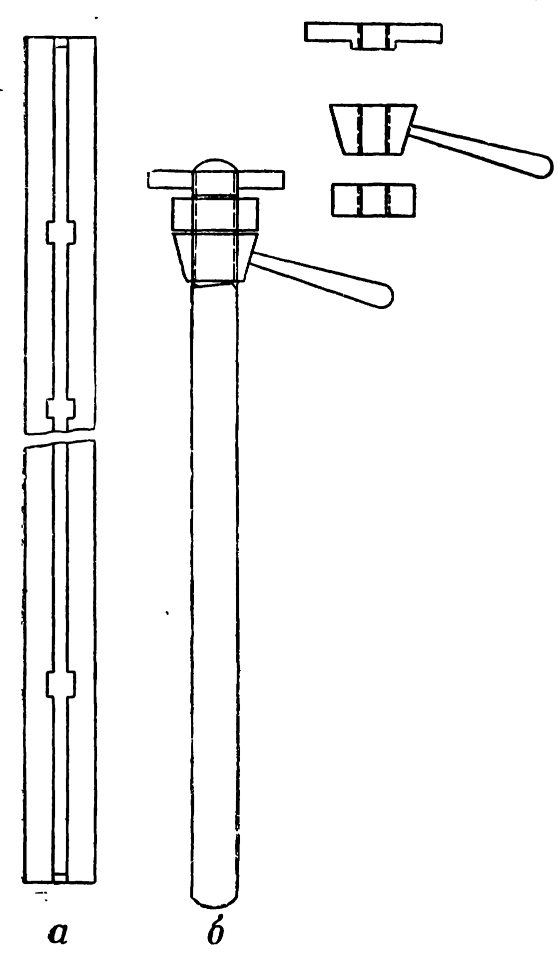



Рис. 441. Шины Иордаля.
*а* — шины с отверстиями, *б* — держатели.

щитах установлено 8—10 штепсельных розеток, причем каждая из них снабжена контрольной лампочкой и выключателем; это позволяет легко определить, какая часть электроприборов включена. Общий рубильник дает возможность в случае необходимости выключить одновременно все электроприборы.

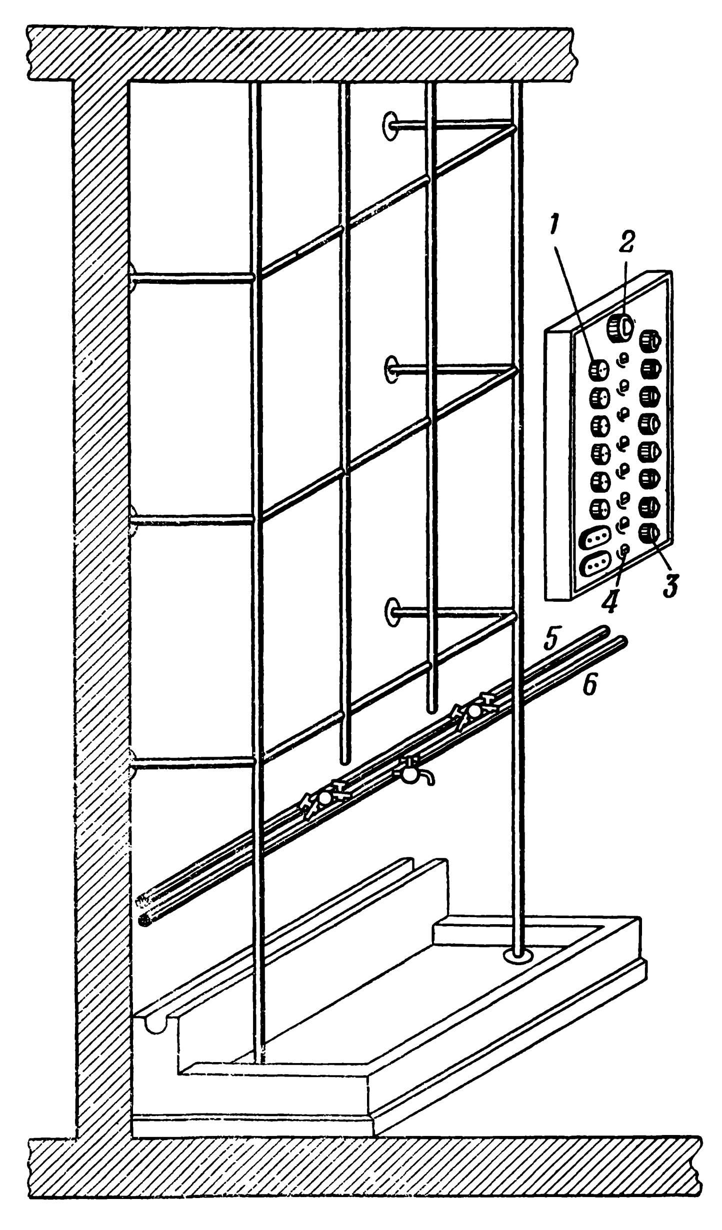



Рис. 442. Секция стенда с ванной, облицованной кафелем, коммуникациями и электрощитом.

*1* — двухполюсные и трехполюсные розетки; *2* — общий рубильник; *3* — выключатель; *4* — контрольные лампочки; *5* — газ; *6* — вода.

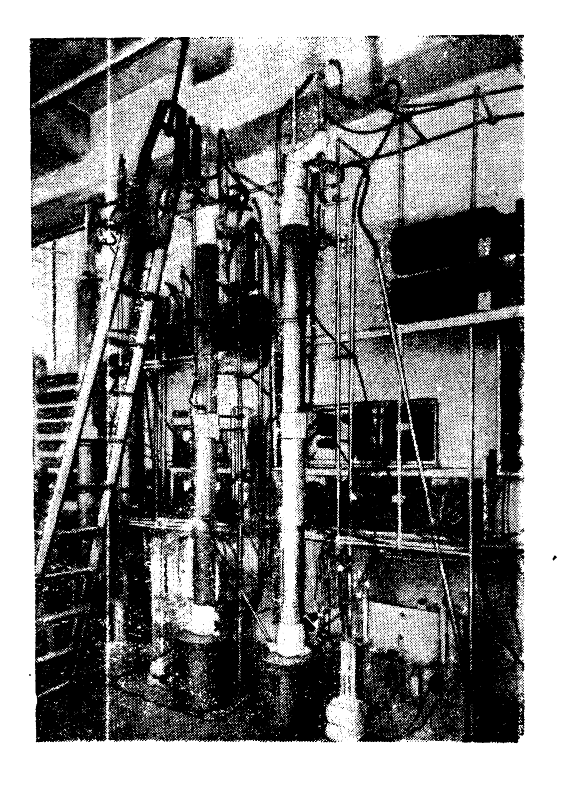


Рис. 443. Передвижная лестница для обслуживания ректификационного стенда.

Рис. 444. Опытная колпачковая колонна со щитом для контрольно-измерительных приборов и рабочими площадками (предприятие Хекмана, Лейпциг—Пирна).

Для обслуживания ректификационных колонок, часто достигающих потолка, целесообразно использовать узкие передвижные лесенки, которые можно держать в углу за стендом (рис. 443).

Вентиляция помещения должна быть организована таким образом, чтобы свежий воздух поступал у пола, а отсос воздуха был расположен у потолка. Обычно предусматривают 10-кратный

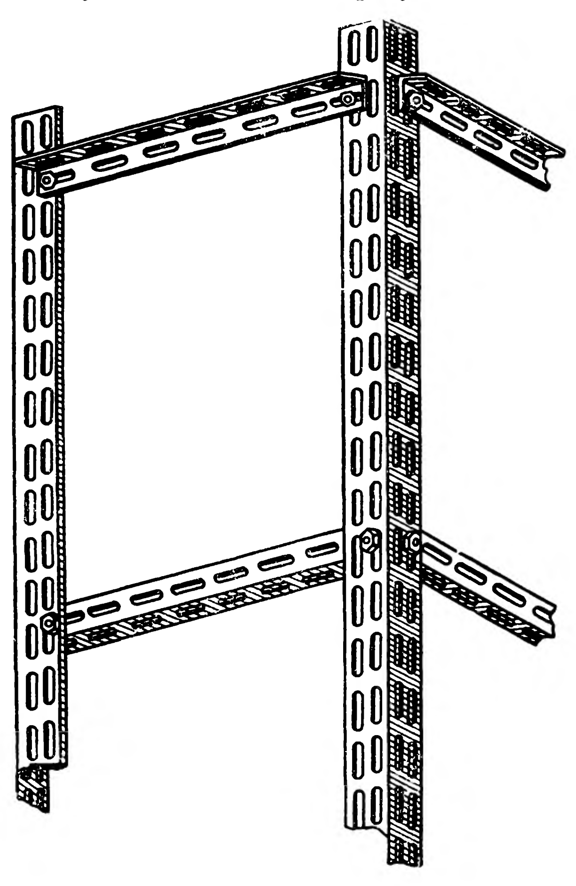


Рис. 445. Угловое железо с удлиненными прорезями для монтажа стендов для обслуживания опытных установок (акционерное общество бр. Зульцер, Винтертур).

обмен воздуха. При выделении в процессе ректификации больших количеств газа прокладывают специальные газоотводные линии от конденсаторов колонок к всасывающему отверстию вытяжной вентиляции.

Для опытных ректификационных установок в каждом случае создают специальные стенды (рис. 444), причем и здесь можно использовать элементы сборных конструкций. В частности, монтаж сильно облегчается применением углового железа с удлиненными прорезями (рис. 445).

## 9.3 СБОРКА УСТАНОВОК

Перед сборкой установок, особенно состоящих из большого числа аппаратов, целесообразно вначале вычертить монтажную схему и разложить на полу детали в соответствии со схемой. После этого необходимо проверить плотность посадки конусов и муфт в шлифовых соединениях, вставляя их без смазки. Смочив шлифовое соединение или же нанеся на конусе кольцо мелом, легко обнаружить неравномерно отшлифованные детали. Слишком свободные шлифы необходимо сразу же заменить. Такое предварительное испытание установок для вакуумной ректификации экономит много труда в процессе их последующей герметизации.

Обычно монтаж установки начинают от пола, причем необходимо предусмотреть возможность съема и удаления куба без демонтажа всей колонки. Для этого целесообразно использовать нагревательные устройства с вертикальным перемещением (см. рис. 332), сферические подвижные подогреватели (см. рис. 362), а также пружинные колбодержатели (рис. 446). Обычные простейшие кольцевые держатели не обеспечивают плотности закрепления куба. Колонку необходимо устанавливать по отвесу. Боковые детали установки монтируют лишь после вертикального закрепления основной части (колонки) и ее герметизации. Герметизацию по частям применяют для того, чтобы быстрее обнаружить неплотности в отдельных деталях. Составные детали установки должны иметь специальные зацепки для крепления стягивающих пружинок. Для более крупных установок используют пружинные стяжки (рис. 447). Клеммовый держатель для сферических шлифов показан на рис. 448, а стяжка для плоских шлифовых соединений — на рис. 449.

При работе с двойными муфтами необходимо следить за тем, чтобы держатели не смещались в вертикальном или горизонтальном направлениях при затяжке винтов, так как при этом могут легко возникнуть вредные механические напряжения, которые обычно приводят впоследствии к поломке в результате температурного расширения в процессе ректификации. Удобная конструкция двойной муфты показана на рис. 450. Универсальные клеммы с барашковой гайкой (рис. 451) позволяют также крепить трубки на доске. Точную установку нагревателей, груш с жидкостью и других деталей можно осуществить с помощью штативного регулятора Манхена — Риделя (рис. 452), позволяющего

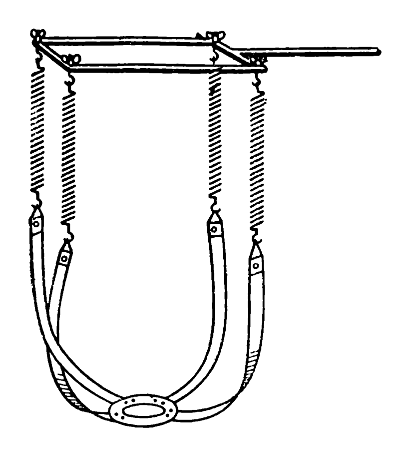


Рис. 446. Пружинный колбодержатель.

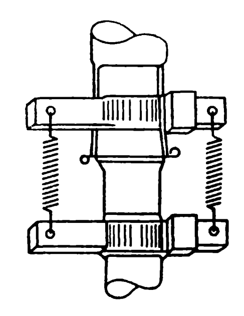


Рис. 447. Стяжки с пружинами для конических шлифовых соединений.

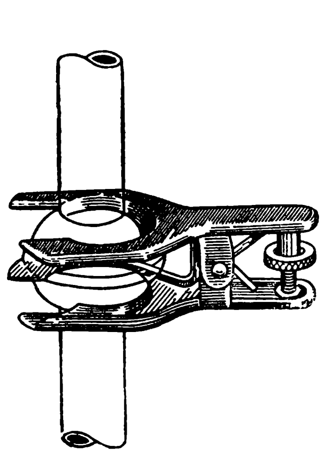


Рис. 448. Клеммовый держатель для сферических шлифовых соединений.

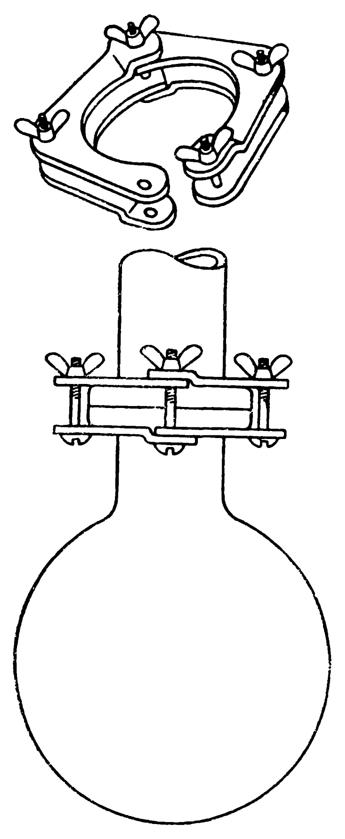


Рис. 449. Стяжка для плоских шлифовых соединений.

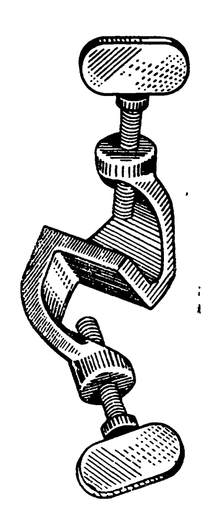


Рис. 450. Двойная муфта, 14 *мм* (Герард Плейгер, Анверс).

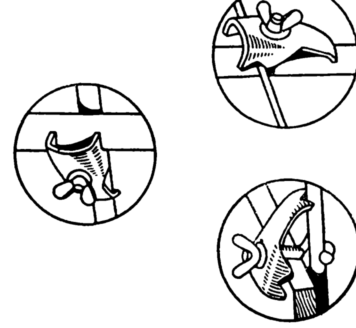


Рис. 451. Универсальная клемма, («Оборудование химических лабораторий», Г. Штруерс, Копенгаген).

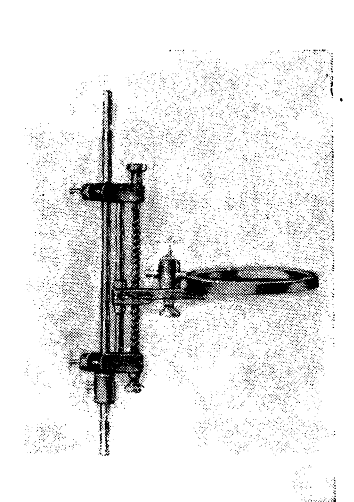


Рис. 452. Лабораторный штативный регулятор Манхена—Риделя (Народное стекольное предприятие Штютцербах, отделение Риделя, Лейпциг).

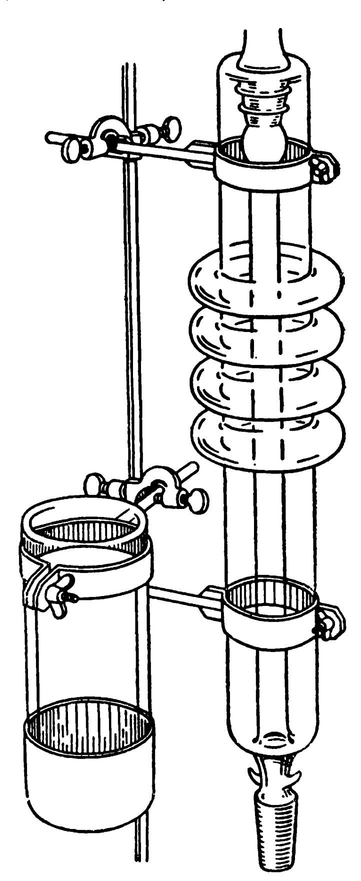


Рис. 453. Бандажи для крепления колонок.

производить установку с точностью до 1 *мм* в диапазоне 15 *см*. Для закрепления колонок и сосудов большего диаметра следует предпочесть обычным щековым клеммам бандажи (рис. 453).

## 9.4 ГЕРМЕТИЗАЦИЯ УСТАНОВОК

В большинстве случаев особенные трудности представляет уплотнение шлифовых соединений и кранов. Ректифицируемые вещества обладают весьма различной растворяющей способностью по отношению к смазкам шлифовых соединений, ввиду чего выбор наиболее подходящей смазки должен быть сделан в результате предварительного испытания (табл. 84).

*Таблица 84*

**Смазки для шлифов и кранов**

| Смазка | Состав или изготовитель | Область применения |
|---|---|---|
| Смазка Рамсэя | 6 ч. вазелина<br>1 ч. парафина<br>6 ч. пара- каучука | Для обычных работ |
| Апиезоновая смазка L и P | Предприятие Э. Лейбольда, Кельн | Для высокого вакуума |
| Смазки BZ 6564, BZ 6563 | 1 ч. крахмала<br>1 ч. глицерина [5]<br>(Э. Мерк, Дармштадт) | Для работ с веществами, хорошо растворяющими жиры, например для этилового эфира и хлорированных парафиновых углеводородов |
| Концентрированная фосфорная кислота | | |
| Графит | В виде порошка, смеси графита и парафина или в виде коллоидного раствора графита в воде | Высокотемпературная ректификация |

В отношении смазок на основе силиконов в настоящее время нельзя сделать окончательного вывода ввиду недостатка опытных данных. Однако при всех условиях имеется опасность попадания смазки в колонку, что может ухудшить смачиваемость насадки.

Для кранов обычно применяют более мягкие смазки, чем для шлифов. Подробный обзор различных смазок опубликовал Вагнер [4]; исчерпывающие указания по уходу за стеклянными шлифами

и кранами, особенно по открыванию шлифов и кранов в тех случаях, когда их не удается повернуть, дают Бернгауэр [5], Виттенбергер [6] и Фридрихс [7]. При молекулярной дистилляции необходимо применять дегазированные смазки с низкой упругостью паров, например апиезоновую смазку. Стандартные шлифы с ртутным затвором (рис. 454) обеспечивают практически полную герметичность, однако их следует применять только в виде исключения, так как всегда имеется опасность пролить ртуть.

Шлифы без смазки даже при самой тщательной шлифовке поверхностей не обеспечивают достаточной плотности при работе в вакууме и не предохраняют от проникновения паров из колонки. Поэтому верхнюю часть конуса шлифового соединения покрывают равномерным слоем подходящей смазки. Для этого лучше всего использовать гладкий деревянный шпатель. Пальцем можно нанести более равномерный слой, однако в этом случае имеется опасность попадания в смазку грязи, пота или влаги. Перед смазыванием, особенно при использовании смазки Рамсэя или апиезоновой смазки, конус шлифа можно слегка прогреть (не на открытом пламени газовой горелки!), чтобы нанесенная смазка растеклась и покрыла поверхность шлифа при вращении более ровным слоем. После этого конус вставляют в муфту и при нажатии вращают до тех пор, пока шлифовое соединение станет равномерно прозрачным. Если это не удается, то всю процедуру повторяют снова, начиная с прогрева конуса.

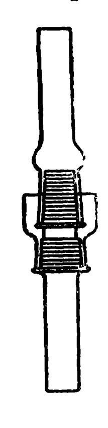


Рис. 454. Стандартный шлиф с ртутным затвором.

Если в процессе ректификации герметичность шлифового соединения нарушается в результате растворения или разложения смазки, то уплотнение может быть восстановлено при помощи различных замазок. Для этого пригоден прежде всего пицеин с температурой плавления 80 или 105°. Можно также использовать сургуч, недостатком которого является хрупкость. Для температур до 250° применяют замазку, состоящую из глицерина и свинцового глёта, которая сильно затвердевает. Пицеин и сургуч не следует расплавлять на открытом пламени газовой горелки; правильнее нагреть уплотняемую поверхность до температуры около 100° большим пламенем горелки Бунзена, а затем наносить замазку с помощью шпателя, нагретого до той же температуры. В заключение поверхность замазки слегка прогревают небольшим пламенем, распределяя замазку равномерным слоем и давая ей проникнуть в шлифовое соединение.

## 9.5 ВВОД РЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВОК В ЭКСПЛУАТАЦИЮ

Пуск ректификационных установок начинают с заполнения испарителей разделяемой смесью. Куб следует заполнять не более чем на $^2/_3$ его номинальной емкости, а при вакуумной ректификации — только до половины. Одновременно рекомендуется вводить вместе с жидкостью кусочки пемзы или другие материалы для обеспечения более равномерного кипения. Объем загружаемой жидкости должен быть определен с учетом повышения температуры до ожидаемого значения в начале процесса ректификации. Для этого применяют термостатированную мерную посуду, что особенно удобно при работе с веществами, находящимися в твердом состоянии при комнатной температуре[1]). Токсичные и летучие вещества лучше передавливать в куб колонки из закрытого сосуда, создавая в последнем избыточное давление; после заполнения куб необходимо немедленно закрыть. Для достижения предварительного смачивания насадки ректификационных колонок рекомендуется по возможности производить загрузку сверху, через конденсатор. В тех случаях, когда необходимо предотвратить увлажнение разделяемой смеси, колонку перед загрузкой продувают теплым воздухом (феном) при включенном обогреве кожуха.

Перед проведением вакуумной разгонки необходимо проверить герметичность установки. Для этого после достижения заданного давления отключают вакуум-насос и в течение нескольких часов определяют повышение давления (натекание.— *Ред.*) (см. главу 5.41). Повторную проверку установки на герметичность проводят после разогрева аппаратуры, в условиях температурного расширения. Обогрев куба включают лишь по достижении заданного давления, а обогрев кожуха — после того, как начнется кипение жидкости. Охлаждающую воду подают в конденсатор во всех случаях до включения электрообогрева, регулируя вручную ее расход по показаниям ротаметра; практика показывает, что в начальный период приходится неоднократно устанавливать расход воды. Когда пары достигают верха колонки, устанавливают требуемую нагрузку (см. главу 4.107) или же предварительно захлебывают колонку для лучшего смачивания насадки (см. главу 4.108). Прежде чем установить заданное флегмовое число, установка должна работать «на себя» не менее получаса при бесконечном флегмовом числе, что позволяет более точно определить начальную температуру отгонки (см. главу 4.104).

Как уже было указано, в куб вводят «кипелки»— кусочки пемзы и других пористых материалов для создания равномерного

---

[1]) При работе с веществами, имеющими температуру плавления выше комнатной, целесообразнее загружать разделяемую смесь по весу, определив предварительно ее плотность при ожидаемой температуре ректификации и учитывая степень заполнения куба.— *Прим. ред.*

кипения. Применять барботаж воздуха через капилляр без необходимости не рекомендуется, так как это затрудняет точное определение давления ректификации и часто вызывает частичную полимеризацию содержимого куба[1]). Для облегчения кипения пользуются кусочками обожженной глины (от цветочных горшков), пемзы, иногда кусочками дерева. При разделении жидкостей с сильно щелочной реакцией можно применять оловянный порошок. Следует иметь в виду, что действие «кипелок» при вакуумной ректификации исчезает, если во время работы впустить в установку воздух. Облегчение парообразования при использовании «кипелок» обусловлено наличием маленьких пузырьков воздуха в пористом твердом материале. Поэтому в случае перерыва в процессе вакуумной ректификации каждый раз необходимо вводить новые «кипелки» [8].

Если в начале разгонки в кубе возникает чрезмерно сильное вспенивание жидкости, то пробуют уменьшить пенообразование путем введения небольших количеств антивспенивателей [9], в качестве которых хорошо себя зарекомендовали в последнее время силиконовые масла.

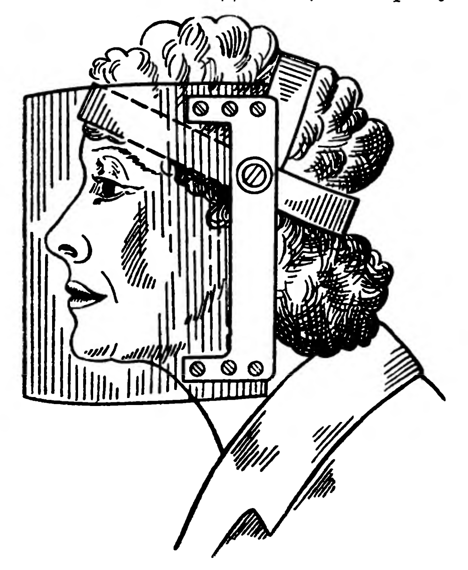


Рис. 455. Защита лица при перегонке в вакууме.

## 9.6 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Вопросам техники безопасности необходимо уделять особое внимание, поскольку в практике лабораторной ректификации приходится иметь дело с токсичными, легко воспламеняющимися и взрывоопасными веществами, а при работах в вакууме всегда существует опасность разрыва стеклянных сосудов, находящихся под разрежением [10].

Ректификацию токсичных веществ обычно производят в вышеописанных вентилируемых боксах (см. главу 9.1) или же в обычных вытяжных шкафах. Взрывоопасные вещества, например эфир, можно ректифицировать только в помещениях, специально предусмотренных для этой цели, если нет возможности проводить

[1]) В случае необходимости рекомендуется вводить в колонку вместо воздуха азот, чтобы избежать вредного воздействия кислорода воздуха.— *Прим. ред.*

подобные работы на открытом воздухе. Если в разделяемой жидкости могут быть растворены ядовитые газы, то в таких случаях необходимо проведение специальной линии для выделяющихся газов от конденсатора к всасывающему отверстию вытяжной вентиляции. При ректификации едких веществ следует работать в резиновых перчатках и защитных очках.

Особые предосторожности следует принимать при вакуумных разгонках. Необходимо пользоваться защитными очками, а еще лучше — специальными защитными приспособлениями для лица (рис. 455). Если установка уже в значительной мере защищена колбонагревателем специальной конструкции и обогревающим кожухом, то вполне надежное предохранение от осколков при разрыве стеклянных деталей достигается применением на неизолированных частях аппаратуры полуцилиндров из прессованной стеклянной ваты. В тех случаях, когда это по ряду причин не представляется возможным, например когда требуется обеспечить непрерывное визуальное наблюдение за процессом ректификации, необходимо устанавливать защитные приспособления из проволочной сетки или же из листов плексигласа. Буферные сосуды лучше всего помещать в выложенный стеклянной ватой деревянный ящик (см. рис. 399) или же обернуть мелкой проволочной сеткой. Вакуумные насосы с ременной передачей обязательно устанавливают в защитном ящике.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Behre A., Chemisch-physikalische Laboratorien und ihre neuzeitlichen Einrichtungen, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig K. G., Leipzig (1950).
2. Colemann H. S. et al., Laboratory Design, Reinhold Publishing Corporation, New York (1952).
3. Schramm W., Chemische und biologische Laboratorien, Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim (1957).
4. Wagner, Österr. Chemiker-Ztg., 43, 229 (1940).
5. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1947).
6. Wittenberger W., Chemische Laboratoriumstechnik, Springer-Verlag, Wien (1950).
7. Friedrichs F., Das Glas im chemischen Laboratorium, Springer-Verlag, 2 Aufl. (1954).
8. Greinacher H., Ausgewählte Aufgaben und Probleme aus der Experimentalphysik, § 28: Der Siedeverzug, Springer-Verlag, Wien (1953).
9. Пат. США 2580880, 1/I 1952; пат. США 2580922, 1/I 1952.
10. The general safety committee of the manufacturing chemist's association. Guide for safety in the chemical laboratory, D. van Nostrand Company Inc., New York (1954).
11. Rüst E., Ebert A., Unfälle beim chemischen Arbeiten, Rascher-Verlag, Zürich (1948); Gutmann W., Arbeitsschädigungen durch chemische Giftstoffe, Verlag Volk und Gesundheit, Berlin (1953); Herausgegeben von Gugger, Sicherheit im Chemiebetrieb, Econ-Verlag, Düsseldorf (1954); Erb K., Arbeits-Sicherheit und Gesundheitsschutz in der chem. Industrie, Verlag Hanser, München (1954).


ПРИЛОЖЕНИЕ

*Таблица 1/3*

**Стандарты и проекты стандартов для деталей аппаратуры для перегонки**

*а) Немецкие стандарты*

| | | |
|---|---|---|
| *Колбы* | | |
| Круглодонная колба с длинным горлом | DIN | 12345 |
| Круглодонная колба с длинным горлом и стандартным шлифом . . . . . . . . | DIN | 12346 |
| Круглодонная колба с коротким узким горлом . . . . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12351 |
| Круглодонная колба с коротким узким горлом и стандартным шлифом . . . . | DIN | 12352 |
| Круглодонная колба с коротким широким горлом . . . . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12355 |
| Круглодонная колба с коротким широким горлом и стандартным шлифом . . . . | DIN | 12356 |
| Колба Кьельдаля . . . . . . . . . . . . | DIN | 12360 |
| Плоскодонная колба с длинным горлом | DIN | 12370 |
| Плоскодонная колба с длинным горлом и стандартным шлифом . . . . . . . . | DIN | 12371 |
| Плоскодонная колба с коротким горлом | DIN | 12375 |
| Плоскодонная колба с коротким горлом и стандартным шлифом . . . . . . . . | DIN | 12376 |
| Колба Эрленмейера с узким горлом . . . | DIN | 12380 |
| Колба Эрленмейера с узким горлом и стандартным шлифом . . . . . . . . . . . | DIN | 12381 |
| Колба Эрленмейера с широким горлом . . | DIN | 12385 |
| Колба Эрленмейера с широким горлом и стандартным шлифом . . . . . . . . | DIN | 12386 |
| Трехгорлая круглодонная колба . . . . . | DIN | 12391 |
| Трехгорлая круглодонная колба со стандартными шлифами . . . . . . . . . . | DIN | 12393 |
| Колба для фракционных разгонока с верхним отводом . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12362 |
| Колба для фракционных разгонок с нижним отводом . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12364 |
| *Форштосы* | | |
| Прямой форштос . . . . . . . . . . . . | DIN | 12261 |
| Изогнутый форштос . . . . . . . . . . | DIN | 12262 |
| *Холодильники* | | |
| Холодильник Либиха (охлаждаемая трубка и рубашка) . . . . . . . . . . . . | DIN | 12575 |
| Холодильник Либиха со стандартным шлифом; рубашка и охлаждаемая трубка спаяны . . . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12576 |
| Холодильник Либиха; рубашка и охлаждаемая трубка соединены резиновыми манжетами . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12577 |
| Шариковый холодильник . . . . . . . . | DIN | 12580 |
| Шариковый холодильник со стандартным шлифом . . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12581 |
| Змеевиковый холодильник . . . . . . . | DIN | 12585 |

*Продолжение табл. I/3*

| | | |
|---|---|---|
| Змеевиковый холодильник со стандартным шлифом . . . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12586 |
| Холодильник Штеделера . . . . . . . . . | DIN | 12590 |
| *б) Проекты немецких стандартов* | | |
| Ректификационная колонка со стандартными шлифами . . . . . . . . . . . . | DIN | 12596 |
| Форштос для дистилляционных приборов со стандартным шлифом . . . . . . . . | DIN | 12268 |
| Вакуумный форштос Аншюца — Тиле со стандартным шлифом . . . . . . . . . | DIN | 12270 |
| Приставка к колбе Кляйзена . . . . . . | DIN | 12408 |
| Приставка к дистилляционным приборам со стандартным шлифом . . . . . . . . | DIN | 12594 |
| Приемник Бредта для фракционированной разгонки . . . . . . . . . . . . . . . . | DIN | 12271 |
| Колбы Энглера и Сэйболта . . . . . . . | DIN | 12363 |
| Колбы Кляйзена со спиралью Видмера . . | DIN | 12597 |
| Перегонные колбы с отводной трубкой . . | DIN | 12598 |
| Капилляр со стандартным шлифом для предупреждения бросков при кипении | DIN | 12404 |
| Отводы на стандартных шлифах . . . . . | DIN | 12403 |
| Шарнирная цепь (на шлифах. — *Ред.*) . . | DIN | 12258 |
| Термометр со стандартным шлифом NS 14,5/23 для измерения температуры паров и кубовой жидкости . . . . . . | DIN | 12784 |

Примечание. Детали аппаратуры и установки по разработанным автором нормалям «дестинорм» изготовляются в соответствии с техническими условиями. (Народные предприятия, стекольные заводы Штютцербах и Ильменау, Тюрингия.)

*Таблица II/3*

**DK 542.231.7:666.17** **Немецкие стандарты** **Ноябрь 1954 г.**

| | |
|---|---|
| Лабораторное оборудование<br>**Стандартные шлифы**<br>Конусность 1 : 10<br>Размеры шлифованной части | **DIN**<br>**12242** |

*Размеры, мм*

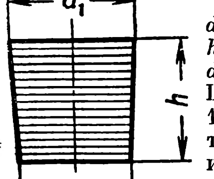


Рис. 456.

Обозначения:

$d_1$ — больший диаметр конуса,
$h$ — высота или длина,
$d_2$ — меньший диаметр конуса.

Шлифованный конус обозначают в соответствии с DIN 12240. Горизонтальную штриховку применяют только в том случае, если поверхность шлифа видима и не отмечена индексом.

Обозначение стандартного шлифа (NS), имеющего больший диаметр $d_1 = 45$ *мм* и высоту $h = 40$ *мм* при конусности 1:10:

Стандартный шлиф NS 45/40[1]) DIN 12242

[1]) Следует читать «45 дробь 40».

| Больший диаметр конуса | Ряд 0 | | | Ряд 1 | | | Ряд 2 | | | Ряд 3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_1$ | сокращенное обозначение $(d_1/h)$ | $h$ | $d_2$ | сокращенное обозначение $(d_1/h)$ | $h$ | $d_2$ | сокращенное обозначение $(d_1/h)$ | $h$ | $d_2$ | сокращенное обозначение $(d_1/h)$ | | $d_2$ |
| **5** | NS5/20 | 20 | 3 | NS5/13 | 13 | 3,7 | NS5/9 | 9 | 4,1 | — | — | — |
| **7,5** | NS7,5/25 | 25 | 5 | NS7,5/16 | 16 | 5,9 | NS7,5/11 | 11 | 6,4 | — | — | — |
| **10** | NS10/30 | 30 | 7 | NS10/19 | 19 | 8,1 | NS10/13 | 13 | 8,7 | NS10/10 | 10 | 9 |
| **12,5** | NS12,5/32 | 32 | 9,3 | NS12,5/21 | 21 | 10,4 | NS12,5/14 | 14 | 11,1 | NS12,5/12 | 12 | 11,3 |
| **14,5** | NS14,5/35 | 35 | 11 | **NS14,5/23** | 23 | 12,2 | NS14,5/15 | 15 | 13 | NS14,5/12 | 12 | 13,3 |
| **19** | NS19/38 | 38 | 15,2 | **NS19/26** | 26 | 16,4 | NS19/17 | 17 | 17,3 | NS19/12 | 12 | 17,8 |
| **24** | NS24/40 | 40 | 20 | NS24/29 | 29 | 21,1 | NS24/20 | 20 | 22 | NS24/12 | 12 | 22,8 |
| **29** | NS29/42 | 42 | 24,8 | **NS29/32** | 32 | 25,8 | NS29/22 | 22 | 26,8 | NS29/12 | 12 | 27,8 |
| **34,5** | NS34,5/45 | 45 | 30 | NS34,5/35 | 35 | 31 | NS34,5/24 | 24 | 32,1 | NS34,5/12 | 12 | 33,3 |
| **45** | NS45/50 | 50 | 40 | **NS45/40** | 40 | 41 | NS45/27 | 27 | 42,3 | NS45/12 | 12 | 43,8 |
| **60** | NS60/55 | 55 | 54,5 | NS60/46 | 46 | 55,4 | NS60/31 | 31 | 56,9 | NS60/12 | 12 | 58,8 |
| **70** | NS70/60 | 60 | 64 | NS70/50 | 50 | 65 | NS70/33 | 33 | 66,7 | NS70/12 | 12 | 68,8 |
| **85** | NS85/70 | 70 | 78 | NS85/55 | 55 | 79,5 | NS85/37 | 37 | 81,3 | NS85/12 | 12 | 83,8 |
| **100** | NS100/80 | 80 | 92 | NS100/60 | 60 | 94 | NS100/40 | 40 | 96 | — | — | — |

Предпочтительными являются размеры шлифов, обозначенные жирным шрифтом, особенно относящиеся к ряду 1.

*Продолжение табл. II/3*

Допустимые отклонения: конусность $(1 \pm 0{,}004):10$

| Больший диаметр конуса | | 5 | 7,5 | 10 | 12,5 | 14,5 | 19 | 24 | 29 | 34,5 | 45 | 60 | 70 | 85 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Допустимое отклонение для $d_1$ | Муфта | +0,1 | | | | | | | | | | | | | |
| | Конус | −0,1 | | | | | | | | | | | | | |
| Допустимое отклонение для $h$ | Муфта | −1,0 | | | | −2,0 | | | | | | | −2,5 | −3,5 | |
| | Конус | +1,0 | | | | +2,0 | | | | | | | +2,5 | +3,5 | |
| Допустимое отклонение для $d_2$ | | Определяют по отклонениям $d_1$ и $h$, исходя из конусности 1 : 10 | | | | | | | | | | | | | |

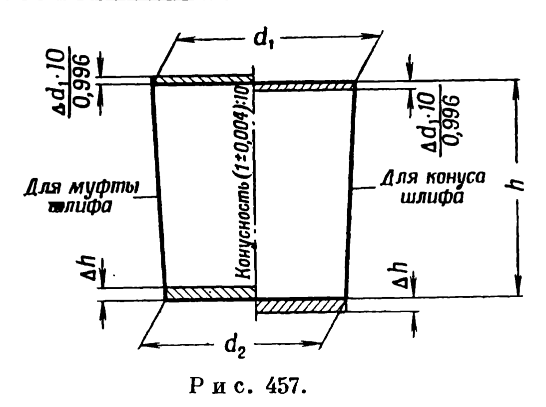



Рис. 457.

Верхняя граница размера $h$ всегда находится вблизи от номинального размера $d_1$. При использовании допустимых отклонений для $d_1$ можно увеличить высоту шлифованной поверхности у муфты и уменьшить таковую у конуса по сравнению с номинальным размером $d_1$ в соответствии с минимальной величиной конусного угла.

Отклонения размеров конуса не должны превышать допустимых пределов, определяющихся допустимыми отклонениями для $d_1$, причем для каждого шлифового соединения максимально допустимое отклонение должно обеспечивать необходимые зоны соприкосновения и уплотнения. Отклонения по высоте в области меньшего диаметра конуса не должны выходить из допустимых пределов для $h$ (см. $\Delta h$ на рис. 457), а в области большего диаметра конуса отклонения по высоте должны соответствовать допустимым отклонениям $d_1$ (см. $\frac{\Delta d_1 \cdot 10}{0{,}996}$ на рис. 457).

*Исполнение*

Приведенные размеры относятся к поверхности муфты в соответствии с DIN 4762. Чистота обработки по DIN 4760 и шероховатость по DIN 4762 зависят от материала стандартного шлифа и его предполагаемого применения. Они могут изменяться по соглашению между изготовителем и потребителем. Стеклянные шлифы преимущественно шлифуют до шероховатости от 1 до 4μ. Характер поверхности по DIN 4761 — беспорядочно или грубо упорядоченно нанесенные бороздки неравномерного профиля (от треугольного до клиновидного).

*Обозначения*

Детали, присоединяемые на стандартных шлифах, соответствующих нормам, помечают, когда это технически возможно, вблизи шлифованного конуса сокращенным обозначением NS 29/32 или NS $\frac{29}{32}$.

*Применение*

Стандартные шлифы с конусностью 1:10 рекомендуется применять для взаимозаменяемых соединений из стекла по DIN 12111, DIN 12116 и DIN 12122. Детали из таких материалов, как фарфор и металлы, также можно снабжать шлифами.

Ряд 0, вспомогательный ряд, — шлифы для специальных целей, изготовляют по особому соглашению; в этом случае для конусности $d_1$ и $h$ применяют более узкие пределы допусков.

Ряд 1, основной ряд, — шлифы для общего лабораторного оборудования: мерников, кубов, плоскодонных колб с узким горлом, а также для работ в высоком вакууме (ниже 0,01 *мм* рт. ст.).

NS 29/32 рекомендуется для деталей и вставок.

NS 19/26, NS 29/32 и NS 45/40 рекомендуются для кубов (система трех шлифов).

NS 14,5/23 применяется для термометров и микрохимических приборов (при необходимости, обусловленной потребностью в ремонте, можно по особому соглашению применять для термометров также шлифы NS 12,5/21).

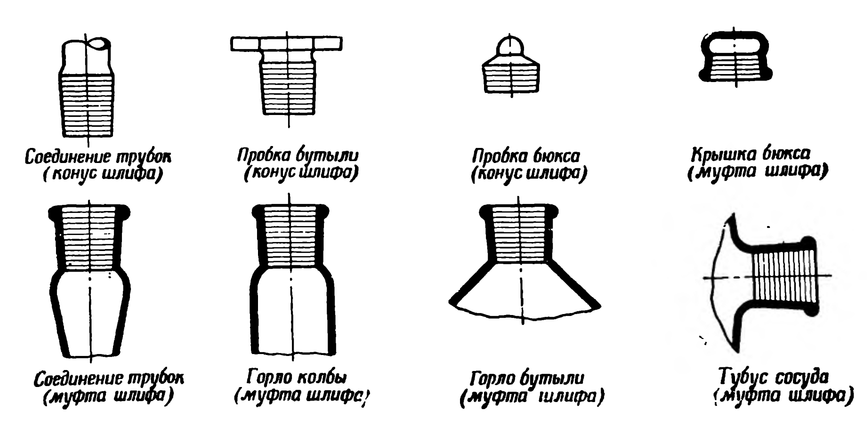



Рис. 458.

NS 10/19 используют для термометров и микрохимических приборов, если ввиду очень небольших размеров прибора нельзя применять шлифы NS 14,5/23.

Ряд 2, вспомогательный ряд, — для плоскодонных колб с широким горлом и другой подобной лабораторной посуды.

Ряд 3, вспомогательный ряд, — для изготовления бюксов и прочих аналогичных изделий. На рис. 458 показаны стандартизованные стеклянные детали лабораторных приборов, снабженные стандартными шлифами.

*Таблица III/3*

**Основные понятия применительно к процессам и аппаратуре лабораторной перегонки**

| Термин | Определение |
|---|---|
| *1. Основная терминология, относящаяся к процессу перегонки* | |
| Флегма в исчерпывающей части колонны (Ablauf)[2] | Часть смеси, стекающая по колонне[1]) ниже точки питания при непрерывной ректификации; содержит главным образом тяжелокипящую часть смеси, которую непрерывно отводят из куба или из точки выше него |
| *) Ректификация с разбавлением (английский термин—«amplified» или «amplifying»)[3] | Термин, не употребляемый в немецком (и русском.—*Ред.*) языке<br>Ректификация с добавкой вспомогательного вещества в пределах одной области температур кипения для увеличения объема жидкости настолько, насколько это требует ректификационная аппаратура |
| *) Обогащение | Разница составов дистиллата и исходной смеси; в общем случае разница в составах между двумя точками ректификационного устройства. Для смесей известного состава последний выражают в мольных долях компонентов |
| *) Обогащение теоретическое | Обогащение, определенное графически или расчетным путем для принятого числа теоретических тарелок и флегмового числа с использованием данных по равновесию пар—жидкость или относительной летучести компонентов |

[1]) Хотя речь идет о лабораторной перегонке, было сочтено целесообразным употреблять в табл. III/3 термин «колонна» в тех случаях, когда соответствующее определение применимо и к промышленной ректификации. — *Прим. ред.*

[2]) По терминологии, установившейся в советской литературе, жидкость, стекающую вниз по колонне как выше, так и ниже ввода питания, называют флегмой. Жидкость, выводимую при непрерывной ректификации из куба или над ним, называют кубовым отходом. — *Прим. ред.*

[3]) Термины, отмеченные звездочкой, приняты для включения в проект немецких стандартов.

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| *) Обогащение относительное[1]) | Отношение достигнутого обогащения к теоретически возможному; для тарельчатой колонны отношение достигнутого обогащения к теоретически возможному на одной тарелке |
| *) Азеотропная ректификация | Ректификация, в которой дистиллат представляет собой азеотропную смесь, в особенности ректификация с намеренным добавлением постороннего вещества, повышающего относительную летучесть компонентов первоначальной смеси [2]) |
| *) Азеотропная смесь (азеотроп) | Жидкая смесь, имеющая состав, который при данном давлении соответствует экстремуму (максимуму или минимуму) на кривой зависимости температуры кипения от состава; азеотропная смесь образует при испарении пар того же состава, что и жидкость |
| *) Каналообразование | Нарушение нормального режима, возникающее при противоточном массообмене и состоящее в том, что в насадочной колонне флегма стекает вниз не равномерно распределенной, а с образованием отдельных «ручейков». В результате каналообразования нарушается равномерное смачивание насадки и противоточное взаимодействие жидкости и паров |
| *) Нагрузка[3]) | Количество пара, проходящее через поперечное сечение колонны в единицу времени; в широком |

[1]) В советской и зарубежной литературе вместо этого понятия широко используют также термин «средний коэффициент полезного действия» (для всей колонны); коэффициент полезного действия (к.п.д.) отдельной тарелки выражают так называемым коэффициентом Мэрфри [см. Ind. Eng. Chem., **17**, 747 (1925)]. —*Прим. ред.*

[2]) В отличие от экстрактивной ректификации повышение относительной летучести компонентов первоначальной смеси при азеотропной ректификации происходит за счет образования легко делимых азеотропов, содержащих летучую вводимую добавку и разделяемые вещества. —*Прим. ред.*

[3]) В литературе часто встречается также термин «рабочая скорость» или «скорость выкипания», причем скорость прохождения пара выражают объемом эквивалентного количества жидкости или же весовым расходом; это понятие

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| | смысле количество вещества, проходящее через поперечное сечение других частей колонны, например через конденсатор |
| *) Нагрузка максимальная | См. «Предел рабочих нагрузок» (верхний) |
| Область рабочих нагрузок | Область между минимальной нагрузкой, при которой колонна начинает воспроизводимо работать с обеспечением определенного обогащения, и максимальной нагрузкой, выше которой непосредственно находится предел захлебывания |
| *) Предел рабочих нагрузок, верхний [1] | Максимальная нагрузка, при которой колонна еще может воспроизводимо работать с определенным обогащением, не захлебываясь |
| *) Предел рабочих нагрузок, нижний | Минимальная нагрузка, при которой колонна может воспроизводимо работать, обеспечивая определенное обогащение смеси |
| *) Задержка [2] | Количество вещества (жидкости и пара), которое находится в ректификационной установке в рабочих условиях между поверхностью кипящей жидкости в кубе и точкой отбора дистиллата. Можно также говорить о задержке для отдельных частей ректификационной установки, например колонны или тарелки |
| *) Реальная тарелка [3] | Горизонтально установленная внутренняя деталь колонны (полка. — *Перев.*), предназначенная |

не следует отождествлять с термином «скорость пара», выражающим линейную скорость. — *Прим. ред.*

[1]) Это определение неприменимо к разработанным В. В. Кафаровым насадочным колоннам, работающим в так называемом «режиме эмульгирования», при котором воспроизводимость результатов достигается и при нагрузках, значительно превышающих предел захлебывания. — *Прим. ред.*

[2]) Часто применяют термин «суммарная (или общая) задержка», понимая под этим количество вещества в жидком и парообразном состояниях, находящееся в ректификационной колонне, не считая количества жидкости и пара в кубе. Пользуются также понятием «задержка одного из компонентов». При этом необходимо различать статическую задержку (количество жидкости, остающееся в насадке за счет смачивания последней) и динамическую задержку — количество вещества в колонне в рабочих условиях при наличии противотока паров и жидкости. — *Прим. ред.*

[3]) Часто применяют также термины «действительная тарелка» и «практическая тарелка». — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| | для поддержания определенного слоя жидкости и имеющая отверстия, через которые барботирует пар |
| *) Теоретическая тарелка (или теоретическая ступень разделения) | Участок колонны, на котором достигается полное термодинамическое равновесие между паром на нижней границе участка и жидкостью на верхней его границе<br>В колоннах нетарельчатой конструкции этот участок целесообразно обозначать как эквивалент (теоретической. — *Перев.*) тарелки или как (теоретическую. — *Перев.*) ступень разделения |
| *) Концентрация жидкости, покидающей тарелку | Состав жидкости, стекающей с реальной тарелки, выраженный в весовых или мольных процентах нижекипящего компонента<br>Если состав выражают по концентрации вышекипящего компонента, то это должно быть специально оговорено |
| *) Расстояние между тарелками | Расстояние между тарелками, соседними по высоте колонны, замеренное между их нижними краями |
| Тарельчатая колонна | Колонна с реальными тарелками для осуществления ректификации. На тарелках поддерживают слой жидкости, через который проходит пар |
| *) Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) [1] | То же, что и высота одной (теоретической.— *Перев.*) ступени разделения (см. теоретическая тарелка) (английский термин — H. E. T. P. — height eguivalent to a theoretical plate) |
| *) Коэффициент полезного действия тарелки [2] | Соотношение эффективностей разделения реальной и теоретической тарелок, выраженное в процентах: $\frac{b}{a} \cdot 100\%$, где $a$ — теоретическое обогащение, $b$ — найденное действительное обогащение. Этот коэффициент зависит от конструкции тарелки, режима работы и свойств разделяемой смеси |

[1]) Высоту колонны, эквивалентную теоретической тарелке, в советской литературе принято сокращенно обозначать ВЭТТ. В последние годы вместо ВЭТТ все шире используют понятие «высота единицы переноса» (ВЕП), особенно при расчете насадочных и пленочных колонн. — *Прим. ред.*

[2]) См. примечание [1]) на стр. 555.

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
| --- | --- |
| *) Число теоретических тарелок | Количество теоретических тарелок (ступеней разделения или ВЭТТ), которое определяют, измеряя достигнутое обогащение на колонне, или же задают для решения конкретной задачи разделения. Число теоретических тарелок (иначе — разделяющая способность, эффективность. — *Ред.*) ректификационного аппарата зависит от его конструкции, режима работы и свойств разделяемой смеси. Оно может быть также определено для части аппарата (например, для куба, отдельного участка колонны, исчерпывающей части колонны, укрепляющей части колонны, дефлегматора, головки) |
| Скорость пара [1]) | Средняя линейная скорость паров, отнесенная к полному поперечному сечению аппарата |
| *) Дистиллат [2]) | Часть конденсата, окончательно отделенная при перегонке |
| *) Перегонка | Испарение жидкости с последующей конденсацией образовавшихся паров и отделением конденсата (в том числе дистилляция и ректификация. — *Ред.*) |
| *) Периодическая разгонка [3]) | Процесс дистилляции или ректификации, при котором подвергают перегонке однократную загрузку исходной смеси |
| *) Непрерывная разгонка | Дистилляция или ректификация, при которой исходную смесь (питание) подают на разделение непрерывно; составные части смеси постоянно или периодически отводят в необходимом соотношении в виде дистиллата, бокового отбора и (или) кубового отхода |
| Полунепрерывная разгонка | Дистилляция и ректификация, при которых исходную смесь (питание) подают непрерывно, |

[1]) См. также примечание [3]) на стр. 555. — *Прим. ред.*

[2]) Дистиллат часто называют отгоном. — *Прим. ред.*

[3]) Под разгонкой принято понимать процессы дистилляции или ректификации, при которых происходит разделение исходной смеси с получением соответствующих фракций; этим разгонка отличается от перегонки, так как перегонка, например чистого вещества, не обязательно связана с разделением и в общем случае выражает лишь физическую сущность процесса. — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
| --- | --- |
| | а отводят непрерывно только дистиллат, накапливая вышекипящий продукт в кубе |
| *) Температура перегонки | Собирательный термин, обозначающий температуры верха и куба |
| *) Кривая разгонки [1] | Кривая изменения температуры в головке в зависимости от объема отогнанного дистиллата при неизменных условиях процесса, особенно при постоянной скорости разгонки (для дистилляции) и при постоянном флегмовом числе (для ректификации). При этом строят дистилляционные кривые по температуре, нанося объемы отогнанной жидкости в зависимости от температуры отгонки (температуру откладывают по оси абсцисс), или дистилляционные кривые по объему отогнанной жидкости, нанося температуру отгонки в зависимости от объема полученного дистиллата (в этом случае на оси абсцисс откладывают объемы) [2] |
| Кривая разгонки идеальная | Гипотетическая кривая разгонки, которую можно получить при помощи ректификационной колонки с бесконечно большой разделяющей способностью |
| Сопротивление | См. «Перепад давления и потеря напора» |
| *) Давление | а) Давление в парах, в точке перехода в дистиллат (в большинстве случаев непосредственно не измеряется); чаще всего определяют: б) давление в газовом пространстве (или в воздушном пространстве) непосредственно за зоной конденсации, например по ртутному манометру, присоединенному к вакуумной линии, или же по барометру. Давление в парах при узкой кон- |

[1]) Часто применяют также термин «дистилляционная кривая». — *Прим. ред.*

[2]) Обычно откладывают не абсолютное объемное количество полученного дистиллата, а весовой процент отогнанной жидкости по отношению к загрузке. Общепринятым является построение кривых разгонки по количеству полученного дистиллата с нанесением температур отгонки на оси ординат. — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III*

| Термин | Определение |
| --- | --- |
| | денсационной трубке, а также при низких давлениях может быть существенно большим, чем измеренное давление; в) давление в кубе, равное давлению в газовом пространстве плюс перепад давления по колонне |
| *) Разгонка при повышенном давлении | Дистилляция и ректификация при давлении в газовом пространстве, превышающем давление в атмосфере, окружающей аппарат |
| *) Потеря напора | То же, что перепад давления |
| Потеря напора, удельная | Разность давлений между двумя поперечными сечениями колонны, взятыми на расстоянии 1 *м* одно от другого |
| *) Пленочная перегонка (в тонком слое) | Процесс перегонки, осуществляемый из пленки жидкости с небольшим временем пребывания, при атмосферном давлении или в вакууме |
| Расширительная разгонка[1]) | Метод непрерывной разгонки, при которой к исходной смеси (питанию) подводят при повышенном давлении количество тепла, достаточное для испарения заданной части смеси при более низком давлении в установке |
| *) Продукт | В зависимости от цели разгонки продуктом может являться дистиллат и (или) кубовый остаток при периодическом процессе или же кубовый отход при непрерывном процессе разгонки [2]) |
| Экстрактивная ректификация | Ректификация с добавкой к флегме вышекипящего вещества, увеличивающего относительную летучесть разделяемых компонентов |
| *) Точная ректификация [3]) | Ректификация, проводимая особенно тщательно при строго заданных условиях разделения — по меньшей мере при заданном флегмовом числе, (давлении. — *Перев.*), количестве дистиллата, отбираемого в 1 час, и числе теоретических тарелок при соответствующей нагрузке |

[1]) Разгонка с предварительным перегревом питания. — *Прим. ред.*

[2]) Продуктом может являться также смесь, получаемая в результате бокового отбора по высоте колонны. — *Прим. ред.*

[3]) Не следует отождествлять с четкой ректификацией, означающей возможно более полное разделение компонентов с применением колонок с высокой эффективностью. — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| *) Точное фракционирование | Точная ректификация, при которой дистиллат отбирают в виде большого числа небольших фракций (погонов) |
| *) Летучесть [1]) | Отношение парциального давления вещества в парах к его мольной доле в жидкой смеси при определенной температуре. Для идеальных смесей летучесть (при постоянной температуре. — *Ред.*) не зависит от состава раствора и равна давлению пара чистого вещества |
| *) Относительная летучесть | Отношение летучестей компонентов в двойной или многокомпонентной смеси; при этом в числитель всегда ставят бо́льшую летучесть [2]) |
| Захлебывание [3]) | Преднамеренное повышение скорости пара в колонке до предела захлебывания для достижения равномерного смачивания насадки перед началом собственно ректификации |

[1]) Приведенным видоизмененным определением летучести пользуются в применении к перегонке, желая указать легкость или трудность испарения вещества. В химической термодинамике летучесть компонента $f_i$ в газовом растворе выражают общим уравнением $\mu_i - \mu^0_{i,\text{ ид.}}(T) = RT \ln f_i$, где $\mu_i$ — химический потенциал компонента $i$ в реальном газе, $\mu^0_{i,\text{ ид.}}(T)$ — химический потенциал этого же компонента в идеальной газовой смеси при давлении, равном единице (1 *ат*), $R$ — универсальная газовая постоянная, $T$ — абсолютная температура и $f_i$ — летучесть компонента $i$ в реальной газовой смеси. В идеальной газовой смеси летучесть компонента совпадает с его парциальным давлением. — *Прим. ред.*

[2]) То есть относительная летучесть по определению не может быть меньше единицы. — *Прим. ред.*

[3]) Понятию «захлебывание» в советской литературе придают более широкий смысл, имея в виду не только преднамеренное смачивание насадки в лабораторных колонках непосредственно перед разгонкой; захлебыванием колонны называют любое нарушение нормального процесса ректификации, которое вызвано чрезмерно большой скоростью восходящего потока паров, препятствующей нормальному стеканию флегмы в куб. Механизм захлебывания насадочных, тарельчатых и пленочных колонн различен, однако во всех случаях захлебывание сопровождается нарушением противотока жидкости и пара, резким увеличением перепада давления и скоплением жидкости в ректифицирующей части с ее последующим выбросом из колонны. — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| *) Фракция (погон) | См. «Фракционированная разгонка» |
| *) Фракционированная разгонка | Периодическая дистилляция или ректификация, при которых дистиллат отбирают в виде фракций, следующих друг за другом (погонов) |
| *) Ректификация [1] | Разгонка, при которой для обеспечения лучшего разделения часть конденсата возвращают в колонну (в качестве орошения. — *Ред.*) навстречу восходящему пару; при этом в колонне происходит противоточное взаимодействие жидкости и пара, сопровождающееся процессами теплообмена и массообмена |
| *) Концентрация | Содержание компонента в смеси (вес.%, об.% или мол.%). Компонент всегда следует указывать. Если указаний нет, то, следовательно, концентрация отнесена к содержанию нижекипящего компонента |
| *) Кривая равновесия | Кривая, выражающая зависимость между составами пара и жидкости в состоянии равновесия при постоянной температуре или при постоянном давлении |
| Дистилляция | Метод разделения жидкой смеси без возврата орошения путем однократного испарения жидкости и последующей конденсации обогащенного пара |
| *) Предельная скорость | Скорость поднимающегося пара, соответствующая верхнему пределу рабочих нагрузок (см. выше) |
| *) Статическая задержка [2] | Количество жидкости, остающееся в колонне после захлебывания последней |
| Основной погон | Дистиллат, отгоняемый после предгона и составляющий основную часть разделяемой смеси |
| *) Температура в кубе | Температура в кубе при имеющемся там давлении (измеренная в жидкости); в общем случае температура кипения кубовой жидкости |
| *) Конденсат | См. «Перегонка» |
| *) Полная конденсация | Конденсация всего количества пара, проходящего через холодильник |

[1] По немецкой терминологии в некоторых отраслях промышленности под ректификацией понимают также многократно повторенную простую дистилляцию, например очистка эфирных масел от смол. — *Прим. ред.*

[2] См. также примечание [2] на стр. 556. — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| *) Парциальная (частичная) конденсация | Частичная конденсация проходящих паров, например преднамеренная конденсация в дефлегматоре [1]); в большинстве случаев протекает самопроизвольно за счет потерь тепла в окружающую среду через стенки колонки |
| *) Головной продукт (или дистиллат. — *Ред.*) | Продукт, отбираемый в головке колонны при непрерывной ректификации |
| *) Температура верха (головки) | Температура пара, находящегося в равновесии со своим конденсатом, непосредственно перед устройством для отбора дистиллата |
| *) Дистилляция «на коротком пути» (с близко расположенными поверхностями испарения и конденсации. — *Ред.*) | Вакуумная дистилляция, по аппаратуре сходная с молекулярной, но проводимая при более высоких остаточных давлениях |
| Ректификация с добавкой растворимого нелетучего компонента | Избирательный метод разделения, при котором добавкой соли к исходной смеси воздействуют в определенном направлении на фазовое равновесие пар — жидкость |
| *) Минимальное число теоретических тарелок | Число теоретических тарелок (ступеней разделения), необходимое для получения определенного обогащения в наиболее благоприятных условиях т. е. при практически бесконечном флегмовом числе |
| *) Минимальное флегмовое число | Наименьшее значение флегмового числа, необходимое для получения заданного обогащения при бесконечно большом числе теоретических тарелок (теоретических ступеней разделения) |
| *) Молекулярная дистилляция | Вакуумная дистилляция из пленки жидкости, проводимая при остаточных давлениях ниже 0,1 *мм* рт. ст. и небольшом расстоянии между поверхностями испарения и конденсации, что позволяет большому числу испаряемых молекул достигать поверхности конденсации без взаимных столкновений, приводящих к изменению направления их движения |

[1]) В соответствии с терминологией, применяющейся в советской литературе, дефлегматором называют конденсатор, предназначенный для частичной конденсации паров с образованием флегмы (в отличие от «полного» конденсатора, где происходит конденсация всего количества паров). — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| Растекание жидкости | Явление, нарушающее противоточный обмен между паром и жидкостью и состоящее в том, что флегма в насадочных колоннах вместо равномерного распределения по насадке стекает по стенкам колонны [1]) |
| *) Флегма | Жидкость, стекающая из головки по колонне навстречу поднимающемуся пару |
| *) Флегмовое число | Отношение количества флегмы $R$ к количеству дистиллата $E$: $$v=\frac{R}{E}$$ |
| *) Кубовый остаток | Содержимое куба после окончания периодической разгонки |
| *) Дистилляционная кривая | См. «Кривая разгонки» |
| *) Линия кипения | Кривая на диаграмме зависимости температуры кипения от состава двойной смеси при заданном давлении; обычно на этой диаграмме линию кипения наносят вместе с линией конденсации |
| *) Предел захлебывания | Начало зависания флегмы в колонне, соответствующее верхнему пределу рабочих нагрузок (см. «Предел рабочих нагрузок, верхний») |
| *) Перепад давления | Разность между давлениями в потоке пара в двух поперечных сечениях аппарата. Для характеристики ректификационного аппарата указывают разность давлений в кубе и газовом пространстве (за конденсатором. — *Ред.*) при определенных нагрузках. |
| *) Куб [2]) | Нижняя часть колонны при непрерывной ректификации |
| *) Кубовый отход [3]) | Продукт, отводимый из нижней части колонны при непрерывной ректификации |

[1]) Указанное явление имеет место в нерегулярных насыпных насадках. Для предотвращения растекания жидкости к стенкам применяют различные устройства для перераспределения флегмы по высоте насадочной колонны.— *Прим. ред.*

[2]) В советской литературе кубом называют нижнюю часть ректификационных колонн как непрерывного, так и периодического действия. Кубы колонн большой производительности обычно снабжают выносными испарителями.—*Прим. ред.*

[3]) Называют также «кубовый продукт».—*Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| *) Температура куба | Температура жидкости, отводимой из куба при непрерывной ректификации |
| *) Линия конденсации | Кривая зависимости температуры начала конденсации паров [1]) от состава паров при определенном давлении для двойной смеси (см. также «Линия кипения») |
| *) Испытание | Испытание колонки на смеси с известными свойствами, например определение числа теоретических тарелок при одной или нескольких нагрузках и при бесконечном или конечном флегмовом числе (испытание эффективности.—*Ред.*); определение пределов рабочих нагрузок, сопротивления колонки и величины динамической задержки |
| *) Низкотемпературная ректификация | Процесс разделения, при котором температуры кипения компонентов столь низки, что для конденсации их паров необходимы специальные охлаждающие агенты |
| Перегонка с паром | Перегонка в присутствии пара вспомогательного вещества, обычно водяного пара (см. также «Перегонка с водяным паром») |
| Разгонка с носителем | Разгонка, проводимая с добавкой вещества или смеси веществ (носителей), имеющих близкую или более высокую температуру кипения по сравнению с разделяемыми компонентами. Добавка предназначена для того, чтобы облегчить или вообще сделать возможным разделение смеси разгонкой |
| Высота ректифицирующей части | Рабочая высота насадки в колонне |
| *) Производительность | Количество продукта ректификации, получаемого в единицу времени при заданном обогащении для определенной смеси |
| *) Четкость разделения | При периодической разгонке характеризуется количеством промежуточных (смешанных) фракций. При большой четкости разделения промежуточные фракции минимальны |

[1]) Температуру начала конденсации паров часто называют «точкой росы».—*Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| | Четкость разделения зависит от рода смеси и от всех условий проведения разгонки |
| Высота ступени разделения | Высота слоя насадки в насадочных колоннах, которая по своему разделяющему действию соответствует одной теоретической ступени разделения (одной теоретической тарелке) Высота ступени разделения $= \frac{\text{Высота колонны}}{\text{Число ступеней разделения}}$ (см. также «Высота, эквивалентная теоретической тарелке». — *Ред.*) |
| Число теоретических ступеней разделения | См. «Число теоретических тарелок» |
| Промежуточная фракция [1] | Порции дистиллата между двумя фракциями, представляющие собой смесь компонентов с постепенно возрастающей концентрацией вышекипящего из соседних компонентов |
| *) Температура отгона | См. «Температура верха (головки)» |
| *) Вакуумная разгонка | Дистилляция и ректификация при давлении в газовом пространстве, которое ниже, чем атмосферное давление. Для характеристики аппаратуры для вакуумной разгонки следует указывать остаточное давление в газовом пространстве и (для ректификационной аппаратуры) необходимый перепад давления |
| *) Укрепление | См. «Обогащение» |
| Укрепление теоретическое [2] | Теоретически возможное повышение концентрации нижекипящего компонента смеси по данным кривой равновесия |
| *) Укрепление относительное | См. «Относительное обогащение» |
| Предгон | Первый погон дистиллата, отгоняемый в самом низком (по сравнению с остальными фракциями) интервале температур кипения |
| *) Перегонка с водяным паром | Перегонка с водяным паром, который вводят в куб или получают непосредственно в кубе. Часто применяют для отгонки высококипящих |

[1] Называют также «переходная фракция». — *Прим. ред.*

[2] То же, что «теоретическое обогащение». — *Прим. ред.*

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| | и (или) плохо растворимых в воде веществ при более низкой температуре, чем температура кипения воды |
| *) Питание | Смесь, подаваемая для разделения в установку при полунепрерывной и непрерывной разгонке |
| *) Температура питания | Температура питания при ректификации непосредственно перед поступлением в колонну |
| *) Промежуточный погон (промежуточная фракция) | Часть дистиллата между двумя фракциями с постоянными или приблизительно постоянными температурами отгона |
| *2. Основные аппаратурные термины* | |
| *) Исчерпывающая часть (секция) колонны | Часть колонны ниже места ввода питания при непрерывной ректификации. В этой секции происходит обогащение вышекипящим компонентом |
| *) Приставка | Деталь, соединяющая куб или колонку с конденсатором; снабжена устройством для измерения температуры отгона |
| *) Тарельчатая колонна | Колонна с встроенными реальными тарелками |
| *) Паровые патрубки | Патрубки на реальной тарелке, предназначенные для прохода поднимающихся паров |
| *) Дефлегматор | Деталь колонны (холодильник) для частичной конденсации проходящих паров |
| *) Перегонный куб | Составная часть установки, предназначенная для загрузки разделяемой смеси при периодической разгонке |
| *) Насадка | Насадка из стекла, фарфора или металла, беспорядочно или упорядоченно помещенная внутри колонны, с возможно большей поверхностью для образования пленки жидкости и осуществления интенсивного тепло- и массообмена между жидкостью и паром (см. также «Колонна») |
| *) Колпачковая тарелка (реальная) | Тарелка с одним или несколькими паровыми патрубками, на которые надеты колпачки (обычно с прорезями по краям). Прорези колпачков погружены в жидкость, находящуюся на тарелке, поэтому поднимающиеся пары барботируют через жидкость |
| *) Куб | См. «Перегонный куб» |
| *) Колонна | Трубчатая часть установки, пустая, с насадкой или с различными вставками для осуществления |

*Продолжение табл. III/3*

| Термин | Определение |
|---|---|
| | противоточного обмена между паром и жидкостью при ректификации. Колонны могут быть цельными или же состоять из нескольких царг |
| *) Головка (верх) колонны | Устройство в верхней части колонны для соединения последней с конденсатором и приемником дистиллата и для разделения потока жидкости или пара на дистиллат и орошение. Головка может, кроме того, иметь устройства для измерения температуры и количества дистиллата и орошения |
| *) Царга колонны | См. «Колонна» |
| *) Конденсатор | Теплообменник, предназначенный для полной конденсации паров |
| *) Холодильник [1]) | Устройство для отвода тепла, в особенности тепла конденсации |
| *) Охлаждаемая ловушка | Сосуд, охлаждаемый до низкой температуры, включенный после конденсатора и служащий для конденсации наиболее летучих компонентов |
| *) Ситчатая тарелка | Реальная тарелка с отверстиями для прохода пара. Слой жидкости, через который барботирует пар; поддерживается поднимающимися парами. Высота слоя жидкости ограничена переточной трубой |
| *) Укрепляющая часть колонны | Часть колонны выше места ввода питания. В ней происходит обогащение нижекипящим компонентом |
| *) Распределительные устройства | Внутренние вставки в колонне для равномерного распределения орошения и флегмы по поперечному сечению колонны, применяемые для предотвращения каналообразования и стекания жидкости по стенкам колонны |
| *) Подогреватель | Часть установки, предназначенная для предварительного подогрева питания перед входом в колонну |
| *) Приемник | Устройство для приема дистиллата, состоящее из одного или нескольких сменных сосудов |
| Сменный приемник | См. «Приемник» |

[1]) Термин «холодильник» во избежание возможных ошибок лучше использовать применительно к охлаждению потоков жидкости.—*Прим. ред.*

*Таблица IV/3*

**Единицы измерения давления и обозначение областей давления**

*I. Единицы абсолютного давления* [1]
(Нулевая точка—абсолютный вакуум)

| Обозначение | Сокращенное обозначение | Единица измерения | Коэффициенты для пересчета | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *гер* | *т* | *ат* | *атм* | *мт* |
| Гер | *гер* | 1 *см* вод. ст. | 1 | 0,735 | $1\cdot10^{-3}$ | $0{,}96\cdot10^{-3}$ | 735 |
| Тор | *т* | 1 *мм* рт. ст. | 1,36 | 1 | $1{,}36\cdot10^{-3}$ | $1{,}32\cdot10^{-3}$ | 1000 |
| Миллитор | *мт* | $\frac{1\ мм\ рт.\ ст.}{1000}$ | $1{,}36\cdot10^{-3}$ | $10^{-3}$ | $1{,}36\cdot10^{-6}$ | $1{,}32\cdot10^{-6}$ | 1 |
| Атмосфера (техническая) | *ат* | 1 *кг/см*$^2$ | 1000 | 735,56 | 1 | 0,968 | $735\cdot10^3$ |
| Атмосфера (физическая) | *атм* | 1,033 *кг/см*$^2$ | 1033 | 760,00 | 1,033 | 1 | $760\cdot10^3$ |

*II. Области давлений*

| Давление, *мм* рт. ст. | Обозначение |
|---|---|
| $>760$ | Повышенное давление |
| $\cong760$ | Нормальное (атмосферное.—*Ред.*) давление |
| 760—100 | Грубый вакуум |
| 100—1 | Средний вакуум |
| $1-10^{-3}$ | Тонкий вакуум |
| $10^{-3}-10^{-6}$ | Высокий вакуум |
| $<10^{-6}$ | Сверхвысокий вакуум |

По проекту DIN 28400 от декабря 1956 г. область давлений от 1 до 760 *мм* рт. ст. была определена как грубый вакуум. При характеристике условий перегонки мы сочли целесообразным разделить эту область давлений на грубый и средний вакуум,

[1]) В советской литературе широко используются в качестве единиц измерения низких давлений микрон (*мк*), соответствующий давлению столба ртути высотой 0,001 *мм*, и бар, соответствующий 0,00075 *мм* рт. ст.—*Прим. ред.*

так как вакуумную перегонку в лаборатории проводят преимущественно в области давлений 100 — 1 *мм* рт. ст. [1])

*Таблица V/3*

**Буквенные обозначения**

| Буквы | Обозначения |
|---|---|
| | *1. Строчные латинские буквы* |
| $a_f$ | Фактор поверхности |
| $b$ | Атмосферное давление |
| $b_{\mathrm{korr.}}$ | Скорректированное атмосферное давление |
| $c$ | Теплоемкость |
| $c_p$ | Теплоемкость при постоянном давлении |
| $c_v$ | Теплоемкость при постоянном объеме |
| $c_G$ | Константа скорости для насадки |
| $d$ | Диаметр |
| $f$ | Поверхность (греющая, охлаждающая, поперечное сечение в колонне) |
| $g$ | Ускорение земного притяжения |
| $g_n$ | Нормальное значение ускорения земного притяжения |
| $h$ | (Высота одной ступени разделения, эквивалент тарелки) Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ.— *Ред* ) |
| $h_a$ | Высота единицы переноса |
| $k$ | Коэффициент теплопередачи |
| $l$ | Длина |
| $n$ | Действительное число тарелок |
| $n_S$ | Число теоретических тарелок на 1 *м* высоты |
| $n_a$ | Число единиц переноса |
| $n_{\mathrm{th.}}$ | Число теоретических тарелок |
| $n_D$ | Показатель преломления (отнесенный к линии D в спектре натрия) |

[1]) Следует помнить, что в общем случае при правильной оценке степени разрежения необходимо исходить не из абсолютной величины давления, а из соотношения длины свободного пробега молекул газа $\lambda$ и диаметра сосуда $d$. Состояния газа, при которых $\lambda \gg d$, $\lambda \ll d$ и $\lambda \lesssim d$, называют в вакуумной технике соответственно высоким, низким и средним вакуумом. По этому определению, основанному на молекулярно-кинетической теории газов, газ может находиться в состоянии высокого вакуума даже при атмосферном давлении, если величина $d$ достаточно мала (например, в порах твердого тела). В отличие от классификации автора область давлений от 1 до $10^{-7}$ *мм* рт. ст. обычно называют высоким вакуумом, а ниже $10^{-7}$ *мм* рт. ст.— сверхвысоким вакуумом.— *Прим. ред.*

*Продолжение табл. V/3*

| Буквы | Обозначения |
|---|---|
| $p$ | Давление (давление паров, давление в процессе ректификации) |
| $r$ | Скрытая теплота парообразования |
| $S$ | Относительное обогащение |
| $S_m$ | Среднее относительное обогащение |
| $t$ | Температура, °C |
| $t_k$ | Критическая температура |
| $t_m$ | Средняя температура |
| $t_{korr.}$ | Скорректированная температура |
| $v$ | Флегмовое число |
| $v_{мин.}$ | Минимальное флегмовое число |
| $w$ | Скорость потока |
| $w_D$ | Скорость паров |
| $w_G$ | Предельная скорость |
| $w_{G_0}$ | Верхняя предельная скорость |
| $w_{G_u}$ | Нижняя предельная скорость |
| $x$ | Концентрация нижекипящего компонента в жидкости |
| $x_B$ | Концентрация кубовой жидкости |
| $x_E$ | Концентрация дистиллата |
| $x_A$ | Концентрация флегмы ниже точки питания |
| $x_Z$ | Концентрация питания |
| $x_0$ | Начальная концентрация жидкой смеси |
| $x_e$ | Конечная концентрация жидкой смеси |
| $y$ | Концентрация нижекипящего компонента в парах |
| $y_E$ | Концентрация нижекипящего компонента в парообразном дистиллате |
| $y^*$ | Равновесная концентрация пара |

*2. Прописные латинские буквы*

| Буквы | Обозначения |
|---|---|
| $A$ | Количество флегмы, стекающей по колонне ниже точки питания (при непрерывной ректификации) |
| $B$ | Количество жидкости в кубе |
| $B_w$ | Коэффициент полезного действия тарелки |
| $D$ | Количество пара |
| $D_i$ | Герметичность |
| $D_K$ | Диэлектрическая постоянная |
| $E$ | Количество дистиллата |
| °E | Градусы Энглера |
| $F$ | Летучесть |
| $F_p$ | Точка (температура) затвердевания |
| $F_r$ | Коэффициент обогащения (общий коэффициент разделения) |

*Продолжение табл. V/3*

| Буквы | Обозначения |
|---|---|
| $G$ | Вес |
| $G_b$ | Весовая доля |
| $G_n$ | Нормальный вес |
| $Ger$ | *см* вод. ст. |
| $H$ | Задержка (динамическая) |
| $H_k$ | Высота колонки |
| $J$ | Интенсивность |
| $I$ | Теплосодержание |
| $I_D$ | Теплосодержание дистиллата |
| $I_R$ | Теплосодержание флегмы |
| $K$ | Константа |
| $L$ | Мольная теплота парообразования |
| $K_p$ | Точка (температура) кипения |
| $M$ | Молекулярный вес |
| $M_b$ | Мольная доля |
| $M_Z$ | Число молей |
| $N$ | Коэффициент полезного действия колонны; полезный эффект при экстрактивной ректификации |
| $O$ | Поверхность |
| $P$ | Давление паров чистого вещества |
| $P_g$ | Общее давление паров |
| $P_k$ | Критическое давление |
| $Q$ | Количество тепла |
| $Q_k$ | Количество тепла, подведенное к кубовой жидкости |
| $Q_Z$ | Количество тепла, подведенное в подогревателе к исходной смеси (питанию) при непрерывной ректификации |
| $Q_v$ | Потери тепла |
| $Q_{k_2}$ | Количество тепла, отводимое в конденсаторе |
| $Q$ *u* $S$ | Столб ртути |
| $R$ | Универсальная газовая постоянная |
| $R$ | Количество флегмы |
| $T$ | Абсолютная температура |
| $T_k$ | Критическая температура (абсолютная) |
| $T_b$ | Время установления стационарного режима в колонне |
| $V$ | Объем |
| $V_b$ | Объемная доля |
| $V_{мол.}$ | Мольный объем |
| $V_n$ | Нормальный объем |
| $X$ | Количество жидкости |
| $Y$ | Количество пара |
| | Количество питания (при непрерывной ректификации) |

*Продолжение табл. V/3*

| Буквы | Обозначения |
|---|---|
| | *3. Греческие буквы* |
| $\alpha$ | Относительная летучесть или фактор разделения |
| $\beta$ | Угол |
| $\gamma_D$ | Удельный вес пара |
| $\gamma_F$ | Удельный вес жидкости |
| $\gamma_R$ | Приведенный удельный вес пара |
| $\gamma_m$ | Средний удельный вес |
| $\Delta$ | Разность |
| $\delta$ | Параметр разделения |
| $\varepsilon$ | Коэффициент активности |
| $\eta$ | Динамическая вязкость |
| $\vartheta$ | Падение температуры или приведенная температура $\frac{T}{T_k}$ |
| $\varkappa$ | Отношение теплоемкостей |
| $\lambda$ | Коэффициент теплопроводности |
| $\xi$ | Состав в весовых долях или весовых процентах |
| $\varrho$ | Плотность |
| $\varrho_m$ | Средняя плотность |
| $\sigma$ | Поверхностное натяжение |
| $\tau$ | Сокращенное обозначение для тор (*мм* рт. ст.) |
| | *4. Индексы* |
| 1, 2, 3 | Чистые компоненты смеси |
| *äqu* | Эквивалентный |
| *l* | Нижекипящий компонент двойной смеси |
| *m* | Среднее значение |
| *s* | Вышекипящий компонент двойной смеси |
| *A* | Индекс количества флегмы, стекающей по колонне ниже точки питания |
| *B* | Индекс кубовой жидкости |
| *D* | Индекс дистиллата |
| *E* | Индекс продукта перегонки |
| *R* | Индекс флегмы |
| *S* | Индекс бокового отбора |
| *W* | Индекс водяного пара |
| *Z* | Индекс питания |

*Таблица VI/3*

**Номограмма Орличека—Пёля для определения концентраций**

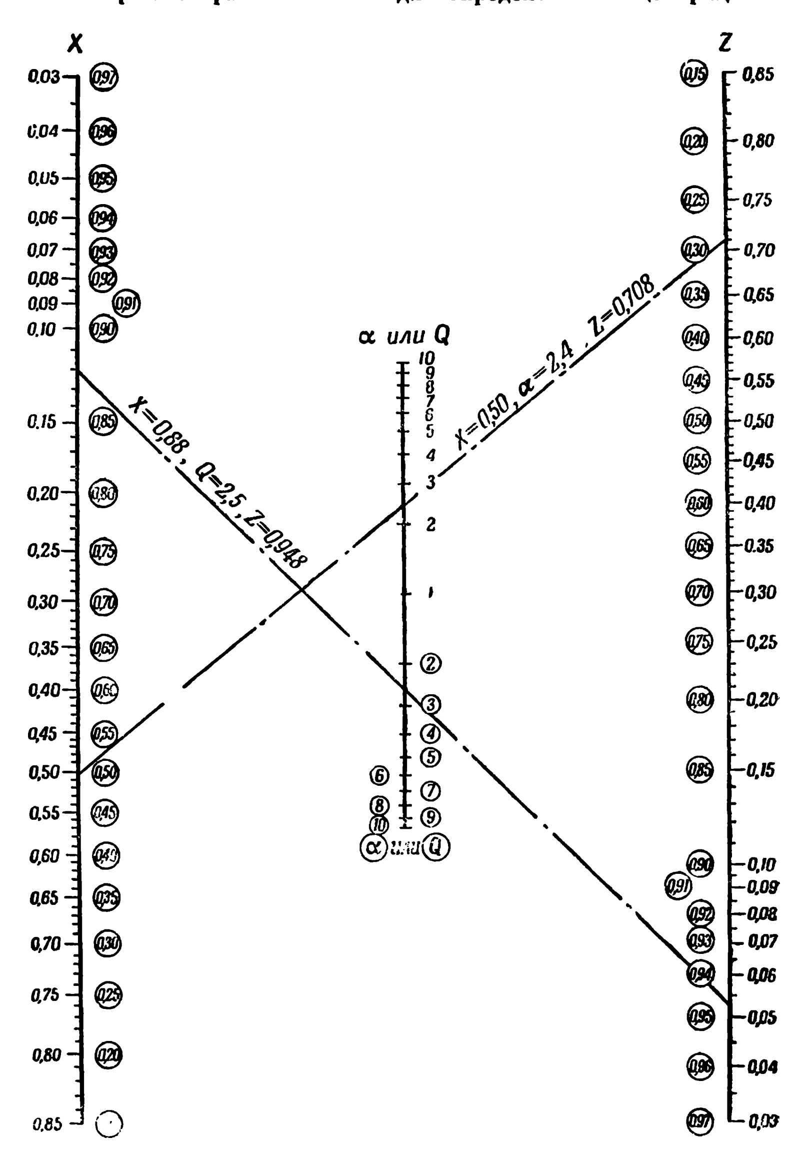



Рис. 459.

Пояснения к диаграмме см. на стр. 40 и 85.

*Таблица VII/3*

**Номограмма Бэра для пересчета мольных процентов в весовые**

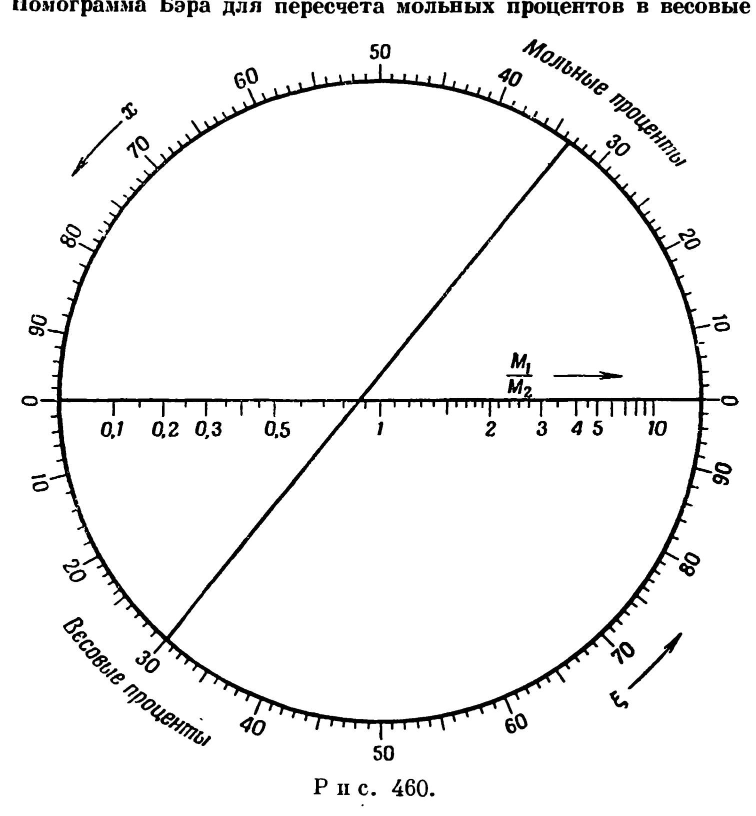



Рис. 460.

Пояснения к таблице см. на стр. 40—42.

*Таблица I/4*

**Координаты полюсов $t_\infty$ и $P_\infty$ для гомологических рядов на диаграмме Кокса**

| Гомологический ряд | Формула | $t_\infty$, °C | $P_\infty \cdot 10^6$, *мм* | Фактор $(t_\infty + 230) \times \times \lg(P_\infty/760)$ |
|---|---|---|---|---|
| Углеводороды бензольного ряда (насыщенная боковая цепь) | $C_nH_{2n-6}$ | 1670 | 2,320 | 6 621 |
| Галоидопроизводные углеводородов бензольного ряда (насыщенная боковая цепь) | $C_nH_{2n-(6+m)}X_m$ | | | |
| Углеводороды бензольного ряда (ненасыщенная боковая цепь) | $C_nH_{2n-8}$ | 1063 | 0,916 | 3 985 |
| Галоидопроизводные углеводородов бензольного ряда (ненасыщенная боковая цепь) | $C_nH_{2n-(8+m)}X_m$ | | | |
| Углеводороды ряда нафталина | $C_nH_{2n-12}$ | 921,5 | 0,530 | 3 274 |
| Галоидопроизводные углеводородов ряда нафталина | $C_nH_{2n-(12+m)}X_m$ | | | |
| Ароматические амины | $C_nH_{2n-5}N$ | 1750 | 3,800 | 7 324 |
| Галоидопроизводные ароматических аминов | $C_nH_{2n-(5+m)}NX_m$ | | | |
| Фенолы | $C_nH_{2n-6}O$ | 2337 | 11,170 | 10 697 |
| Галоидопроизводные алкилфенола | $C_nH_{2n-(6+m)}OX_m$ | | | |
| Нитросоединения бензольного ряда | $C_nH_{2n-7}NO_2$ | 2022 | 3,701 | 8 304 |
| Галоидопроизводные нитросоединения бензольного ряда | $C_nH_{2n-(7+m)}NO_2X_m$ | | | |

*Продолжение табл. I/4*

| Гомологический ряд | Формула | $t_\infty$, °C | $P_\infty \cdot 10^6$, *мм* | Фактор $(t_\infty+230)\times$ $\times\lg(P_\infty/760)$ |
|---|---|---|---|---|
| Ароматические альдегиды | $C_nH_{2n-8}O$ | | | |
| Галоидопроизводные ароматических альдегидов | $C_nH_{2n-(8+m)}OX_m$ | 600 | 0,150 | 1 905 |
| Соединения ряда фенилэтанола | $C_nH_{2n-6}O$ | | | |
| Галоидопроизводные ряда фенилэтанола | $C_nH_{2n-(6+m)}OX_m$ | 3300 | 20,000 | 15 550 |
| Ароматические кетоны | $C_nH_{2n-16}O$ | | | |
| Галоидопроизводные ароматических кетонов | $C_nH_{2n-(16+m)}OX_m$ | | | |
| Ароматическо-алифатические кетоны | $C_nH_{2n-8}O$ | 2186 | 5,186 | 9 263 |
| Галоидопроизводные ароматическо-алифатических кетонов | $C_nH_{2n(8-m)}OX_m$ | | | |
| Ароматические эфиры | $C_nH_{2n-14}O$ | | | |
| Смешанные ароматические и алифатические эфиры | $C_nH_{2n-6}O$ | 1850 | 3,400 | 7 597 |
| Циклогексиловые эфиры с насыщенными и ненасыщенными боковыми цепями | $C_nH_{2n}O$<br>$C_nH_{2n-2}O$ | | | |
| Углеводороды циклопентанового ряда | $C_nH_{2n}$ | 1450 | 1,550 | 5 560 |
| Углеводороды циклогексанового ряда | $C_nH_{2n}$ | 2076 | 2,076 | 8 104 |
| Насыщенные алифатические углеводороды | $C_nH_{2n+2}$ | 1240 | 1,300 | 4 753 |

*Продолжение табл. I,4*

| Гомологический ряд | Формула | $t_\infty$, °C | $P_\infty \cdot 10^6$, *мм* | Фактор $(t_\infty+230)\times$ $\times\lg(P_\infty/760)$ |
|---|---|---|---|---|
| Галоидопроизводные насыщенных алифатических углеводородов | $C_nH_{2n+(2-m)}X_m$ | 1450 | 1,860 | 5 693 |
| Ненасыщенные алифатические углеводороды | $C_nH_{2n}$ | 1725 | 1,6980 | 6 548 |
| Первичные алкиламины нормального строения с $Kp_{760}$ до 190° | $C_nH_{2n+3}N$ | 1125 | 1,441 | 4 424 |
| Первичные алкиламины нормального строения с $Kp_{760}$ 190—350° | $C_nH_{2n+3}N$ | 1270 | 1,709 | 5 029 |
| Алифатические эфиры | $C_nH_{2n+2}O$ | 1579 | 2,525 | 6 370 |
| Алифатические кетоны | $C_nH_{2n}O$ | 3293 | 6,929 | 13 950 |
| Нитропарафины | $C_nH_{2n+1}NO_2$ | 1350 | 2,000 | 5 404 |
| Алифатические нитрилы | $C_nH_{2n-1}N$ | 2025 | 3,461 | 8 250 |
| Алифатические сложные эфиры | $C_nH_{2n}O_2$ | 1639 | 3,800 | 6 913 |
| Алифатические спирты | $C_nH_{2n+2}O$ | 12 150 | 128,200 | 64 718 |
| Алифатические кислоты с $Kp_{760}$ до 141° | $C_nH_{2n}O_2$ | 364 | 0,060 | 1 125 |
| Алифатические кислоты с $Kp_{760}$ выше 145° | $C_nH_{2n}O_2$ | 1458 | 9,060 | 6 881 |
| Галоидопроизводные алифатических кислот | $C_nH_{2n-m}O_2X_m$ | | | |

Пояснения к таблице см. на стр. 71.

*Таблица II/4*

**Свойства двойных смесей в зависимости от содержания в жидкости нижекипящего компонента (по Торману [58])**

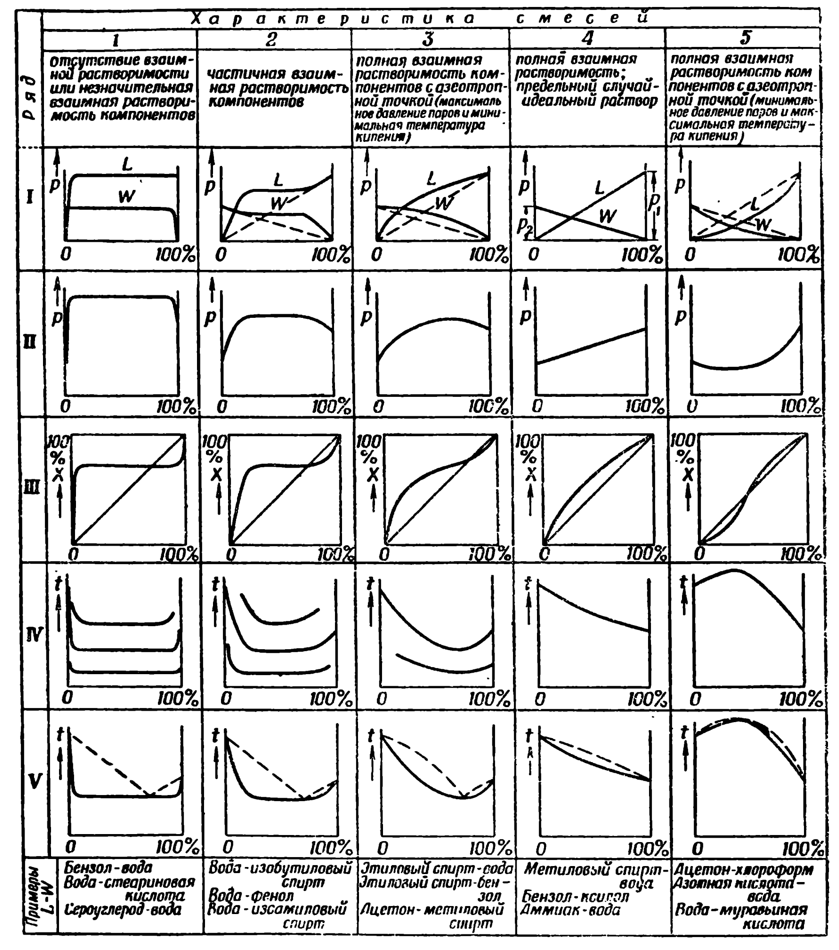



Рис. 461.

Пояснения к таблице см. на стр. 76—80.

I — парциальные давления нижекипящего L и вышекипящего W компонентов при постоянной температуре;

II — общее давление паров при постоянной температуре;

III — содержание нижекипящего компонента в парах при постоянном давлении (кривая равновесия);

IV — температура при постоянном давлении (кривая кипения);

V — температура при постоянном давлении (пунктирная кривая — линия конденсации).

*Таблица III/4*

**Кривые равновесия для идеальных растворов (α от 1 до 50)**

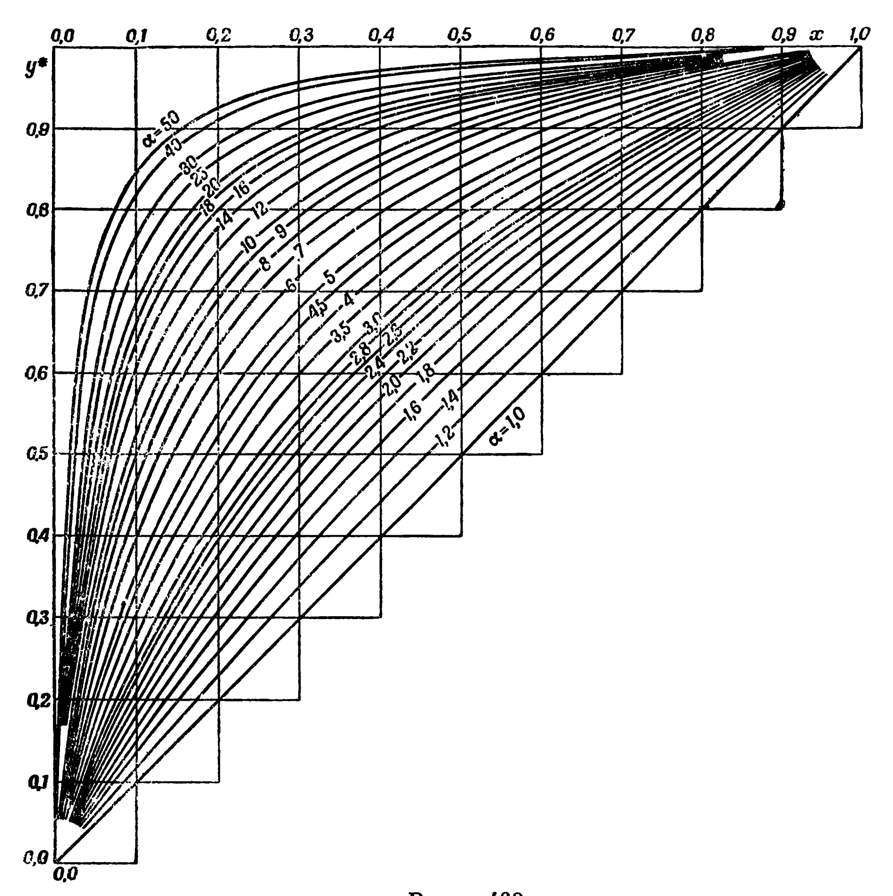



Рис. 462.

Пояснения к таблице см. на стр. 85—87.

*Таблица IV/4*

**Номограмма Мелпольдера и Хидингтона для определения минимального числа теоретических тарелок для идеальных растворов при $v = \infty$**

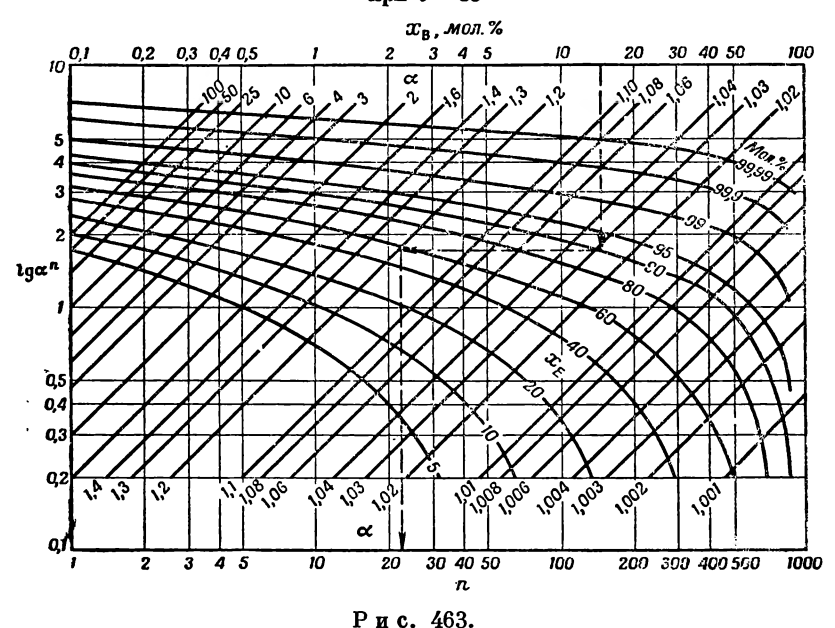



Рис. 463.

Пояснения к таблице см на стр. 131.

*Таблица V/4*

**Номограмма Цуидервега для определения числа теоретических тарелок при периодической ректификации с учетом динамической задержки и величины промежуточной фракции**

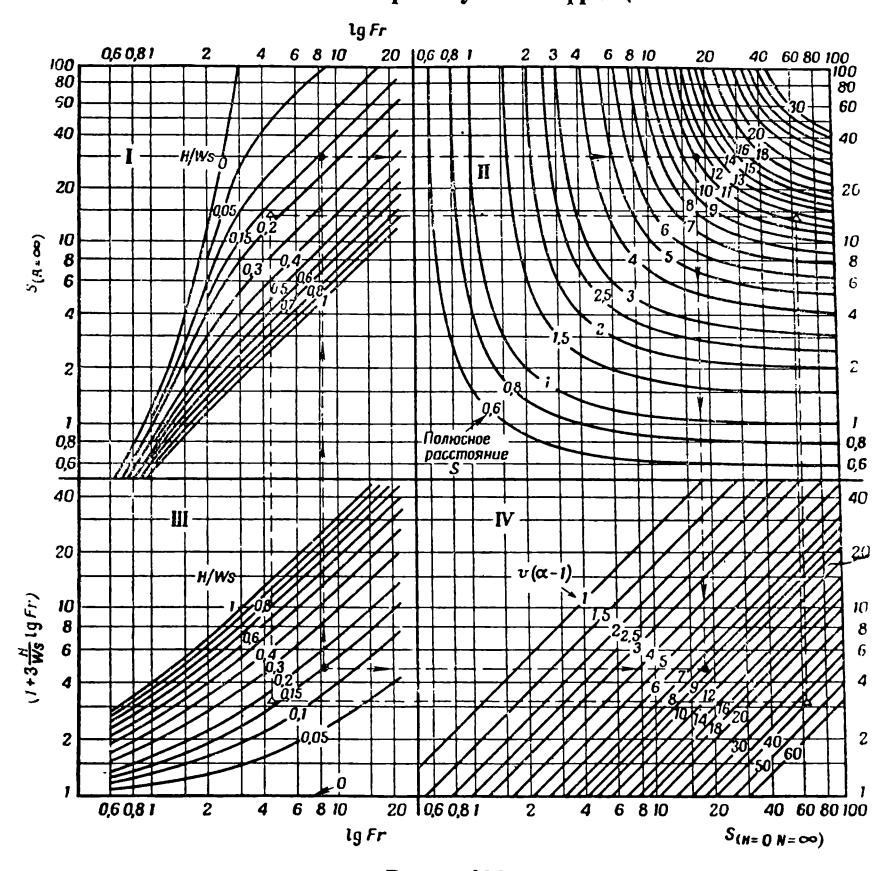



Рис. 464.

Пояснения к таблице см. на стр. 137.

*Таблица VI/4*

**Характеристика эталонных смесей (применяются для испытания эффективности колонок.—*Ред.*)**

**1. Дихлорэтан—*н*-гептан**

| Равновесные концентрации дихлорэтана, мол. % | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | пар | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
| $x$ | $n_D^{20}$ | $y^*$ | | | | |
| 0 | 1,3880 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,20 | 1,3880 |
| 3 | 1,3887 | 13,2 | 10,2 | 1 | 0,75 | 1,3882 |
| 5 | 1,3892 | 18,8 | 13,8 | 2 | 3,25 | 1,3887 |
| 10 | 1,3904 | 29,2 | 19,2 | 3 | 13,95 | 1,3914 |
| 15 | 1,3916 | 37,4 | 22,4 | 4 | 35,82 | 1,3983 |
| 20 | 1,3930 | 43,4 | 23,4 | 5 | 55,95 | 1,4078 |
| 25 | 1,3946 | 48,2 | 23,2 | 6 | 66,92 | 1,4146 |
| 30 | 1,3962 | 52,2 | 22,2 | 7 | 72,00 | 1,4182 |
| 35 | 1,3980 | 55,3 | 20,3 | 8 | 74,33 | 1,4198 |
| 40 | 1,4000 | 58,6 | 18,6 | 9 | 75,53 | 1,4207 |
| 45 | 1,4023 | 61,4 | 16,4 | 10 | 75,96 | 1,4211 |
| 50 | 1,4047 | 64,0 | 14,0 | 11 | 76,15 | 1,4212 |
| 55 | 1,4073 | 66,5 | 11,5 | 0 | 99,80 | 1,4440 |
| 60 | 1,4102 | 68,9 | 8,9 | 1 | 99,38 | 1,4434 |
| 65 | 1,4133 | 71,2 | 6,2 | 2 | 97,98 | 1,4419 |
| 70 | 1,4167 | 73,4 | 3,4 | 3 | 94,88 | 1,4384 |
| 75 | 1,4204 | 75,7 | 0,7 | 4 | 90,42 | 1,4338 |
| 80 | 1,4244 | 78,2 | —1,8 | 5 | 85,52 | 1,4291 |
| 85 | 1,4286 | 81,2 | —3,8 | 6 | 81,57 | 1,4257 |
| 90 | 1,4334 | 85,2 | —4,8 | 7 | 79,05 | 1,4236 |
| 95 | 1,4386 | 90,6 | —4,4 | 8 | 77,67 | 1,4224 |
| 98 | 1,4419 | 94,9 | —3,1 | 9 | 76,97 | 1,4219 |
| 100 | 1,4442 | 100,0 | 0,0 | 10 | 76,64 | 1,4216 |

**Примечание:** Смесь имеет азеотропную точку при 76,3 мол. % дихлорэтана.

*Продолжение табл. VI/4*

### 2. Бензол—*н*-гептан

| Равновесные концентрации бензола, мол. % | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | пар | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
| 0 | 1,3880 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,16 | 1,3881 |
| 3 | 1,3898 | 7,5 | 4,5 | 2 | 1,17 | 1,3894 |
| 5 | 1,3929 | 11,8 | 6,8 | 4 | 7,60 | 1,3928 |
| 10 | 1,3981 | 21,2 | 11,2 | 6 | 32,76 | 1,4118 |
| 15 | 1,4033 | 29,8 | 14,8 | 8 | 67,66 | 1,4480 |
| 20 | 1,4084 | 37,2 | 17,2 | 10 | 84,50 | 1,4726 |
| 25 | 1,4137 | 43,2 | 18,2 | 12 | 90,69 | 1,4831 |
| 30 | 1,4190 | 48,9 | 18,9 | 14 | 93,81 | 1,4888 |
| 35 | 1,4245 | 54,0 | 19,0 | 16 | 95,63 | 1,4925 |
| 40 | 1,4300 | 58,4 | 18,4 | 18 | 96,74 | 1,4947 |
| 45 | 1,4355 | 62,4 | 17,4 | 20 | 97,50 | 1,4962 |
| 50 | 1,4411 | 66,3 | 16,3 | 22 | 98,04 | 1,4973 |
| 55 | 1,4466 | 69,9 | 14,9 | 24 | 98,45 | 1,4981 |
| 60 | 1,4524 | 73,2 | 13,2 | 26 | 98,76 | 1,4987 |
| 65 | 1,4582 | 76,5 | 11,5 | 28 | 98,93 | 1,4993 |
| 70 | 1,4641 | 79,7 | 9,7 | 30 | 99,19 | 1,4997 |
| 75 | 1,4700 | 82,7 | 7,7 | 32 | 99,34 | 1,5000 |
| 80 | 1,4761 | 85,5 | 5,5 | 34 | 99,46 | 1,5002 |
| 85 | 1,4822 | 88,5 | 3,5 | 36 | 99,57 | 1,5004 |
| 90 | 1,4884 | 92,0 | 2,0 | 38 | 99,65 | 1,5006 |
| 95 | 1,4948 | 95,8 | 0,8 | | | |
| 98 | 1,4962 | 98,3 | 0,3 | | | |
| 100 | 1,5013 | 100,0 | 0,0 | | | |

### 3. Трихлорэтилен—*н*-гептан

| Равновесные концентрации трихлорэтилена, мол. % | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | пар | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
| 0 | 1,3880 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,20 | 1,3881 |
| 3 | 1,3896 | 5,6 | 2,6 | 1 | 0,41 | 1,3883 |
| 5 | 1,3908 | 9,1 | 4,1 | 3 | 1,63 | 1,3889 |
| 10 | 1,3937 | 16,7 | 6,7 | 5 | 5,88 | 1,3913 |

*Продолжение табл. VI/4*

| Равновесные концентрации трихлорэтилена, мол. % | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | пар | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
| 15 | 1,3967 | 23,8 | 8,8 | 7 | 17,20 | 1,3980 |
| 20 | 1,3980 | 30,0 | 10,0 | 9 | 37,34 | 1,4118 |
| 25 | 1,4029 | 35,6 | 10,6 | 11 | 59,02 | 1,4298 |
| 30 | 1,4062 | 41,0 | 11,0 | 13 | 74,63 | 1,4456 |
| 35 | 1,4099 | 46,3 | 11,3 | 15 | 83,60 | 1,4558 |
| 40 | 1,4137 | 51,2 | 11,2 | 17 | 88,54 | 1,4620 |
| 45 | 1,4177 | 55,8 | 10,8 | 19 | 91,66 | 1,4661 |
| 50 | 1,4217 | 60,2 | 10,2 | 21 | 93,83 | 1,4690 |
| 55 | 1,4261 | 64,3 | 9,3 | 23 | 95,39 | 1,4711 |
| 60 | 1,4307 | 68,5 | 8,5 | 25 | 96,54 | 1,4727 |
| 65 | 1,4355 | 72,5 | 7,5 | 27 | 97,39 | 1,4739 |
| 70 | 1,4406 | 76,3 | 6,3 | 29 | 98,03 | 1,4749 |
| 75 | 1,4460 | 80,1 | 5,1 | 31 | 98,51 | 1,4756 |
| 80 | 1,4505 | 83,8 | 3,8 | 33 | 98,87 | 1,4761 |
| 85 | 1,4575 | 87,5 | 2,5 | 35 | 99,15 | 1,4765 |
| 90 | 1,4639 | 91,5 | 1,5 | 37 | 99,36 | 1,4768 |
| 95 | 1,4705 | 95,7 | 0,5 | 39 | 99,51 | 1,4771 |
| 98 | 1,4748 | 98,3 | 0,3 | | | |
| 100 | 1,4778 | 100,0 | 0,0 | | | |

## 4. Толуол—*н*-октан

| Равновесные концентрации толуола, мол. % | | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | | пар | | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | плотность $\varrho_4^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\varrho_4^{20}$ |
| 0 | 1,3970 | 0,7026 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,20 | 1,3972 | 0,7028 |
| 3 | 1,3991 | 0,7058 | 5,08 | 2,08 | 2 | 0,64 | 1,3975 | 0,7033 |
| 5 | 1,4005 | 0,7081 | 8,34 | 3,34 | 4 | 2,00 | 1,3984 | 0,7048 |
| 10 | 1,4040 | 0,7137 | 16,02 | 6,02 | 6 | 5,85 | 1,4011 | 0,7090 |
| 15 | 1,4074 | 0,7194 | 23,12 | 8,12 | 8 | 15,61 | 1,4078 | 0,7201 |
| 20 | 1,4109 | 0,7252 | 29,50 | 9,50 | 9 | 23,93 | 1,4137 | 0,7298 |
| 25 | 1,4144 | 0,7311 | 35,64 | 10,64 | 10 | 34,36 | 1,4210 | 0,7435 |

*Продолжение табл. VI/4*

| Равновесные концентрации толуола, мол. % | | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | | пар | | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | плотность $\rho_4^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\rho_4^{20}$ |
| 30 | 1,4179 | 0,7374 | 41,36 | 11,36 | 11 | 46,10 | 1,4306 | 0,7600 |
| 35 | 1,4215 | 0,7444 | 46,77 | 11,77 | 12 | 57,29 | 1,4415 | 0,7776 |
| 40 | 1,4254 | 0,7512 | 51,74 | 11,74 | 13 | 66,37 | 1,4510 | 0,7936 |
| 45 | 1,4297 | 0,7584 | 56,38 | 11,38 | 14 | 73,32 | 1,4591 | 0,8065 |
| 50 | 1,4342 | 0,7658 | 69,49 | 10,49 | 15 | 78,50 | 1,4656 | 0,8167 |
| 55 | 1,4393 | 0,7738 | 64,56 | 9,56 | 16 | 82,51 | 1,4707 | 0,8253 |
| 60 | 1,4443 | 0,7822 | 68,50 | 8,50 | 18 | 88,28 | 1,4786 | 0,8380 |
| 65 | 1,4495 | 0,7911 | 72,30 | 7,30 | 20 | 91,99 | 1,4840 | 0,8466 |
| 70 | 1,4551 | 0,8003 | 76,00 | 6,00 | 22 | 94,43 | 1,4877 | 0,8524 |
| 75 | 1,4612 | 0,8098 | 79,78 | 4,78 | 25 | 96,67 | 1,4912 | 0,8578 |
| 80 | 1,4675 | 0,8198 | 83,71 | 3,71 | 28 | 97,96 | 1,4933 | 0,8608 |
| 85 | 1,4741 | 0,8307 | 87,70 | 2,70 | 32 | 98,92 | 1,4948 | 0,8634 |
| 90 | 1,4811 | 0,8419 | 91,73 | 1,73 | 36 | 99,43 | 1,4956 | 0,8646 |
| 95 | 1,4886 | 0,8536 | 95,79 | 0,79 | 40 | 99,69 | 1,4961 | 0,8652 |
| 98 | 1,4933 | 0,8610 | 98,31 | 0,31 | 45 | 99,85 | 1,4964 | 0,8656 |
| 100 | 1,4966 | 0,8659 | 100,00 | 0,00 | | | | |

## 5. *н*-Гептан—толуол

| Равновесные концентрации *н*-гептана, мол. % | | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | | пар | | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | плотность $\rho_4^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\rho_4^{20}$ |
| 0 | 1,4970 | 0,8659 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,20 | 1,4963 | 0,8655 |
| 3 | 1,4916 | 0,8584 | 5,60 | 2,60 | 2 | 0,78 | 1,4953 | 0,8640 |
| 5 | 1,4885 | 0,8533 | 8,85 | 3,85 | 4 | 3,02 | 1,4916 | 0,8584 |
| 10 | 1,4812 | 0,8416 | 16,30 | 6,30 | 6 | 9,83 | 1,4815 | 0,8420 |
| 15 | 1,4742 | 0,8300 | 23,15 | 8,15 | 8 | 24,48 | 1,4619 | 0,8091 |
| 20 | 1,4675 | 0,8186 | 29,20 | 9,20 | 10 | 43,20 | 1,4398 | 0,7719 |
| 25 | 1,4612 | 0,8080 | 34,55 | 9,55 | 12 | 59,11 | 1,4227 | 0,7435 |
| 30 | 1,4550 | 0,7975 | 39,40 | 9,40 | 14 | 70,58 | 1,4118 | 0,7245 |
| 35 | 1,4490 | 0,7877 | 44,08 | 9,08 | 16 | 78,36 | 1,4048 | 0,7117 |
| 40 | 1,4433 | 0,7781 | 48,65 | 8,65 | 18 | 83,81 | 1,4000 | 0,7040 |
| 45 | 1,4378 | 0,7683 | 53,22 | 8,22 | 20 | 87,75 | 1,3968 | 0,6990 |

*Продолжение табл. VI/4*

| Равновесные концентрации н-гептана, мол. % | | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | | пар | | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | плотность $\varrho_4^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\varrho_4^{20}$ |
| 50 | 1,4323 | 0,7589 | 57,75 | 7,75 | 22 | 90,66 | 1,3945 | 0,6953 |
| 55 | 1,4269 | 0,7500 | 62,05 | 7,05 | 25 | 93,76 | 1,3922 | 0,6913 |
| 60 | 1,4218 | 0,7421 | 66,15 | 6,15 | 28 | 95,81 | 1,3907 | 0,6888 |
| 65 | 1,4170 | 0,7339 | 70,20 | 5,20 | 31 | 97,17 | 1,3897 | 0,6872 |
| 70 | 1,4123 | 0,7255 | 74,38 | 4,38 | 34 | 98,08 | 1,3891 | 0,6861 |
| 75 | 1,4078 | 0,7169 | 78,45 | 3,45 | 37 | 98,70 | 1,3887 | 0,6853 |
| 80 | 1,4033 | 0,7093 | 82,65 | 2,65 | 40 | 99,12 | 1,3884 | 0,6849 |
| 85 | 1,3990 | 0,7025 | 86,90 | 1,90 | 43 | 99,39 | 1,3882 | 0,6845 |
| 90 | 1,3950 | 0,6961 | 91,28 | 1,28 | 46 | 99,58 | 1,3881 | 0,6843 |
| 95 | 1,3913 | 0,6898 | 95,60 | 0,60 | 49 | 99,70 | 1,3880 | 0,6842 |
| 98 | 1,3892 | 0,6862 | 98,25 | 0,25 | 52 | 99,79 | 1,3879 | 0,6841 |
| 100 | 1,3878 | 0,6839 | 100,00 | 0,00 | | | | |

## 6. Бензол—трихлорэтилен

| Равновесные концентрации бензола, мол. % | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | пар | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
| 0 | 1,4778 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,20 | 1,4779 |
| 3 | 1,4783 | 3,8 | 0,8 | 3 | 0,43 | 1,4779 |
| 5 | 1,4787 | 6,2 | 1,2 | 6 | 0,91 | 1,4780 |
| 10 | 1,4795 | 12,2 | 2,2 | 9 | 1,86 | 1,4782 |
| 15 | 1,4804 | 18,1 | 3,1 | 12 | 3,69 | 1,4785 |
| 20 | 1,4812 | 23,9 | 3,9 | 15 | 7,11 | 1,4790 |
| 25 | 1,4821 | 29,5 | 4,5 | 18 | 13,09 | 1,4800 |
| 30 | 1,4831 | 35,0 | 5,0 | 20 | 19,10 | 1,4811 |
| 35 | 1,4841 | 40,3 | 5,3 | 22 | 27,13 | 1,4826 |
| 40 | 1,4851 | 45,4 | 5,4 | 24 | 37,00 | 1,4845 |
| 45 | 1,4862 | 50,4 | 5,4 | 26 | 47,82 | 1,4868 |
| 50 | 1,4873 | 55,4 | 5,4 | 28 | 58,86 | 1,4894 |
| 55 | 1,4885 | 60,5 | 5,5 | 30 | 69,54 | 1,4922 |
| 60 | 1,4897 | 65,5 | 5,5 | 32 | 78,70 | 1,4946 |
| 65 | 1,4909 | 70,2 | 5,2 | 34 | 85,75 | 1,4966 |
| 70 | 1,4923 | 74,7 | 4,7 | 36 | 90,86 | 1,4982 |
| 75 | 1,4936 | 79,2 | 4,2 | 38 | 94,33 | 1,4993 |
| 80 | 1,4949 | 83,6 | 3,6 | 40 | 96,61 | 1,5000 |
| 85 | 1,4964 | 87,9 | 2,9 | 43 | 98,50 | 1,5007 |
| 90 | 1,4979 | 92,0 | 2,0 | 46 | 99,13 | 1,5008 |
| 95 | 1,4995 | 96,1 | 1,1 | 49 | 99,72 | 1,5010 |
| 98 | 1,5005 | 98,5 | 0,5 | 53 | 99,91 | 1,5011 |
| 100 | 1,5013 | 100,0 | 0,0 | | | |

*Продолжение табл. VI/4*

## 7. Метилциклогексан—толуол

| Равновесные концентрации метилциклогексана, мол. % | | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | | пар | | | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | плотность $\varrho_4^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\varrho_4^{20}$ | температура кипения, °C |
| 0 | 1,4965 | 0,8668 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,20 | 1,4963 | 0,8664 | 110,55 |
| 3 | 1,4936 | 0,8632 | 4,6 | 1,6 | 3 | 0,89 | 1,4956 | 0,8656 | 110,40 |
| 5 | 1,4916 | 0,8607 | 7,5 | 2,5 | 6 | 3,57 | 1,4930 | 0,8630 | 109,84 |
| 10 | 1,4870 | 0,8547 | 14,4 | 4,4 | 9 | 11,89 | 1,4853 | 0,8547 | 108,17 |
| 15 | 1,4825 | 0,8488 | 21,0 | 6,0 | 12 | 30,92 | 1,4691 | 0,8353 | 105,47 |
| 20 | 1,4777 | 0,8432 | 27,0 | 7,0 | 15 | 52,25 | 1,4528 | 0,8134 | 103,37 |
| 25 | 1,4739 | 0,8377 | 32,6 | 7,6 | 18 | 67,91 | 1,4410 | 0,7994 | 102,26 |
| 30 | 1,4699 | 0,8320 | 37,8 | 7,8 | 21 | 78,04 | 1,4357 | 0,7902 | 101,72 |
| 35 | 1,4660 | 0,8265 | 42,5 | 7,5 | 24 | 83,39 | 1,4325 | 0,7854 | 101,46 |
| 40 | 1,4620 | 0,8212 | 47,0 | 7,0 | 27 | 86,76 | 1,4305 | 0,7820 | 101,31 |
| 45 | 1,4577 | 0,8162 | 51,5 | 6,5 | 30 | 89,24 | 1,4291 | 0,7802 | 101,22 |
| 50 | 1,4539 | 0,8120 | 56,0 | 6,0 | 33 | 91,18 | 1,4280 | 0,7787 | 101,15 |
| 55 | 1,4509 | 0,8072 | 60,5 | 5,5 | 36 | 92,76 | 1,4271 | 0,7773 | 101,09 |
| 60 | 1,4474 | 0,8028 | 65,0 | 5,0 | 39 | 94,05 | 1,4265 | 0,7760 | 101,04 |
| 65 | 1,4440 | 0,7986 | 69,4 | 4,4 | 42 | 95,11 | 1,4259 | 0,7752 | 101,01 |
| 70 | 1,4407 | 0,7942 | 73,7 | 3,7 | 45 | 95,99 | 1,4255 | 0,7747 | 100,99 |
| 75 | 1,4375 | 0,7900 | 77,8 | 2,8 | 48 | 96,73 | 1,4251 | 0,7737 | 100,95 |
| 80 | 1,4340 | 0,7860 | 81,8 | 1,8 | 51 | 97,33 | 1,4247 | 0,7731 | 100,93 |
| 85 | 1,4315 | 0,7820 | 86,1 | 1,1 | 54 | 97,82 | 1,4246 | 0,7728 | 100,91 |
| 90 | 1,4286 | 0,7782 | 90,6 | 0,6 | 57 | 98,20 | 1,4244 | 0,7724 | 100,90 |
| 95 | 1,4260 | 0,7745 | 95,3 | 0,3 | 60 | 98,54 | 1,4242 | 0,7721 | 100,89 |
| 98 | 1,4245 | 0,7724 | 98,1 | 0,1 | 63 | 98,81 | 1,4241 | 0,7719 | 100,88 |
| 100 | 1,4235 | 0,7710 | 100,0 | 0,0 | 66 | 99,04 | 1,4240 | 0,7716 | 100,87 |
| | | | | | 69 | 99,23 | 1,4239 | 0,7714 | 100,86 |

## 8. Бензол—дихлорэтан

| Равновесные концентрации бензола, мол. % | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | пар | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
| 0 | 1,4442 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,98 | 1,4448 |
| 3 | 1,4458 | 3,4 | 0,4 | 4 | 1,66 | 1,4451 |
| 5 | 1,4467 | 5,7 | 0,7 | 8 | 2,77 | 1,4457 |

*Продолжение табл. VI.4*

| Равновесные концентрации бензола, мол. %: жидкость, $x$ | жидкость, $n_D^{20}$ | пар, $y^*$ | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации: число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 1,4491 | 11,1 | 1,1 | 12 | 4,47 | 1,4467 |
| 15 | 1,4516 | 16,4 | 1,4 | 16 | 6,89 | 1,4480 |
| 20 | 1,4541 | 21,6 | 1,6 | 20 | 10,17 | 1,4492 |
| 25 | 1,4567 | 26,7 | 1,7 | 24 | 14,41 | 1,4521 |
| 30 | 1,4593 | 31,8 | 1,8 | 28 | 19,60 | 1,4548 |
| 35 | 1,4619 | 36,9 | 1,9 | 32 | 25,69 | 1,4582 |
| 40 | 1,4646 | 42,0 | 2,0 | 36 | 32,59 | 1,4620 |
| 45 | 1,4674 | 47,1 | 2,1 | 40 | 40,22 | 1,4663 |
| 50 | 1,4701 | 52,2 | 2,2 | 44 | 48,50 | 1,4709 |
| 55 | 1,4729 | 57,2 | 2,2 | 48 | 57,26 | 1,4758 |
| 60 | 1,4757 | 62,2 | 2,2 | 52 | 65,24 | 1,4809 |
| 65 | 1,4788 | 67,1 | 2,1 | 56 | 73,89 | 1,4855 |
| 70 | 1,4818 | 72,0 | 2,0 | 60 | 80,97 | 1,4897 |
| 75 | 1,4848 | 76,9 | 1,9 | 64 | 87,03 | 1,4933 |
| 80 | 1,4879 | 81,7 | 1,7 | 68 | 91,90 | 1,4963 |
| 85 | 1,4912 | 86,6 | 1,6 | 72 | 95,31 | 1,4984 |
| 90 | 1,4944 | 91,2 | 1,2 | 76 | 97,39 | 1,4997 |
| 95 | 1,4978 | 95,7 | 0,7 | 80 | 98,60 | 1,5005 |
| 98 | 1,5001 | 98,3 | 0,3 | 84 | 99,27 | 1,5009 |
| 100 | 1,5013 | 100,0 | 0,0 | 88 | 99,63 | 1,5011 |
| | | | | 90 | 99,74 | 1,5012 |

## 9. Четыреххлористый углерод—бензол

| Равновесные концентрации четыреххлористого углерода, мол. %: жидкость, $x$ | жидкость, $n_D^{20}$ | жидкость, плотность $\varrho_4^{20}$ | пар, $y^*$ | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации: число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\varrho_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,5020 | 0,878 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,20 | 1,5019 | 0,880 |
| 3 | 1,5006 | 0,900 | 3,4 | 0,4 | 6 | 0,43 | 1,5018 | 0,882 |
| 5 | 1,4998 | 0,915 | 5,9 | 0,6 | 12 | 1,04 | 1,5016 | 0,886 |
| 10 | 1,4977 | 0,953 | 11,3 | 1,3 | 18 | 2,11 | 1,5011 | 0,893 |
| 15 | 1,4955 | 0,992 | 17,0 | 2,0 | 24 | 4,23 | 1,5001 | 0,909 |
| 20 | 1,4934 | 1,031 | 22,5 | 2,5 | 30 | 2,61 | 1,4983 | 0,943 |

*Продолжение табл. VI/4*

| Равновесные концентрации четыреххлористого углерода, мол. % | | | | $y^*-x$ | Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| жидкость | | | пар | | | | | |
| $x$ | $n_D^{20}$ | плотность $\varrho_4^0$ | $y^*$ | | число теоретических тарелок | концентрация, мол. % | $n_D^{20}$ | $\varrho_4^{20}$ |
| 25 | 1,4914 | 1,069 | 27,8 | 2,8 | 36 | 17,77 | 1,4942 | 1,015 |
| 30 | 1,4894 | 1,106 | 32,9 | 2,9 | 42 | 33,46 | 1,4879 | 1,128 |
| 35 | 1,4875 | 1,143 | 38,0 | 3,0 | 48 | 51,12 | 1,4808 | 1,261 |
| 40 | 1,4855 | 1,179 | 42,9 | 2,9 | 54 | 64,99 | 1,4753 | 1,358 |
| 45 | 1,4832 | 1,216 | 47,8 | 2,8 | 60 | 75,15 | 1,4713 | 1,428 |
| 50 | 1,4812 | 1,253 | 52,6 | 2,6 | 66 | 82,67 | 1,4685 | 1,480 |
| 55 | 1,4792 | 1,288 | 57,4 | 2,4 | 72 | 88,10 | 1,4661 | 1,514 |
| 60 | 1,4772 | 1,323 | 62,2 | 2,2 | 78 | 91,92 | 1,4644 | 1,541 |
| 65 | 1,4752 | 1,358 | 66,9 | 1,9 | 84 | 94,57 | 1,4632 | 1,557 |
| 70 | 1,4733 | 1,393 | 71,7 | 1,7 | 90 | 96,39 | 1,4626 | 1,570 |
| 75 | 1,4713 | 1,428 | 76,4 | 1,4 | 96 | 97,61 | 1,4620 | 1,578 |
| 80 | 1,4695 | 1,462 | 81,2 | 1,2 | 102 | 98,44 | 1,4618 | 1,584 |
| 85 | 1,4675 | 1,495 | 85,9 | 0,9 | 108 | 98,98 | 1,4616 | 1,588 |
| 90 | 1,4653 | 1,527 | 90,6 | 0,6 | 114 | 99,34 | 1,4615 | 1,590 |
| 95 | 1,4631 | 1,561 | 95,3 | 0,3 | 120 | 99,56 | 1,4614 | 1,592 |
| 98 | 1,4620 | 1,580 | 98,1 | 0,1 | | | | |
| 100 | 1,4612 | 1,594 | 100,0 | 0,0 | | | | |

## 10. Хлорбензол—этилбензол [71]

| Концентрация, мол. % | Число теоретических тарелок | | $n_D^{25}$ |
|---|---|---|---|
| | 760 *мм* рт. ст. | 20 *мм* рт. ст. | |
| 2 | 00,0 | 00,0 | 1,4938 |
| 6 | 12,0 | 10,1 | 1,4948 |
| 10 | 17,8 | 14,95 | 1,4958 |
| 14 | 21,8 | 18,3 | 1,4969 |
| 18 | 24,9 | 21,0 | 1,4979 |
| 22 | 27,6 | 23,2 | 1,4990 |
| 26 | 29,9 | 25,1 | 1,5001 |
| 30 | 32,0 | 26,9 | 1,5011 |
| 34 | 33,9 | 28,5 | 1,5022 |
| 38 | 35,7 | 30,0 | 1,5033 |
| 42 | 37,5 | 31,5 | 1,5044 |

*Продолжение табл. VI/4*

| Концентрация, мол. % | Число теоретических тарелок | | 5 |
|---|---|---|---|
| | 760 *мм* рт. ст. | 20 *мм* рт. ст. | |
| 46 | 39,2 | 32,9 | 1,5055 |
| 50 | 40,8 | 34,4 | 1,5066 |
| 54 | 42,6 | 35,8 | 1,5077 |
| 58 | 44,3 | 37,2 | 1,5089 |
| 62 | 46,0 | 38,7 | 1,5101 |
| 66 | 47,8 | 40,2 | 1,5113 |
| 70 | 49,8 | 41,8 | 1,5125 |
| 74 | 52,0 | 43,7 | 1,5136 |
| 78 | 54,3 | 45,6 | 1,5148 |
| 82 | 56,8 | 47,8 | 1,5160 |
| 86 | 60,0 | 50,3 | 1,5172 |
| 90 | 64,0 | 53,8 | 1,5184 |

### 11. *н*-Гептан—метилциклогексан [71]

| Концентрация, мол. % | Число теоретических тарелок | | $n_D^{25}$ |
|---|---|---|---|
| | 760 *мм* рт. ст. | 300 *мм* рт. ст. | |
| 2 | 00,0 | 00,0 | 1,4198 |
| 6 | 16,9 | 23,4 | 1,4182 |
| 10 | 25,1 | 34,8 | 1,4166 |
| 14 | 30,7 | 42,6 | 1,4150 |
| 18 | 35,1 | 48,8 | 1,4134 |
| 22 | 38,8 | 53,9 | 1,4119 |
| 26 | 42,4 | 58,3 | 1,4104 |
| 30 | 45,1 | 62,4 | 1,4090 |
| 34 | 47,7 | 66,2 | 1,4075 |
| 38 | 50,3 | 69,7 | 1,4061 |
| 42 | 52,8 | 73,2 | 1,4047 |
| 46 | 55,2 | 76,4 | 1,4032 |
| 50 | 57,5 | 79,8 | 1,4018 |
| 54 | 59,9 | 83,1 | 1,4004 |
| 58 | 62,4 | 86,4 | 1,3990 |

*Продолжение табл. VI/4*

| Концентрация, мол. % | Число теоретических тарелок | | $n_D^{25}$ |
|---|---|---|---|
| | 760 *мм* рт. ст. | 300 *мм* рт. ст. | |
| 62 | 64,8 | 89,9 | 1,3976 |
| 66 | 67,3 | 93,3 | 1,3962 |
| 70 | 70,1 | 97,2 | 1,3948 |
| 74 | 73,0 | 101,2 | 1,3936 |
| 78 | 76,2 | 105,6 | 1,3922 |
| 82 | 80,0 | 110,9 | 1,3908 |
| 86 | 84,4 | 116,8 | 1,3892 |
| 90 | 90,0 | 124,9 | 1,3884 |

**12. 2,2,4-Триметилпентан—метилциклогексан [107]**

| | $Кр_{760}$, °C | |
|---|---|---|
| 2,2,4-Триметилпентан . . . . . . . . . . | 99,2 | $\alpha = 1{,}049$ [1]) |
| Метилциклогексан . . . . . . . . . . . | 100,9 | |

| Концентрация, мол. % | Число теоретических тарелок | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| 1,00 | 0 | 1,4226 |
| 2,43 | 10 | 1,4221 |
| 5,57 | 20 | 1,4209 |
| 11,32 | 30 | 1,4188 |
| 20,00 | 40 | 1,4157 |
| 30,96 | 50 | 1,4120 |
| 43,20 | 60 | 1,4079 |
| 55,56 | 70 | 1,4040 |
| 66,94 | 80 | 1,4005 |
| 76,50 | 90 | 1,3978 |
| 83,27 | 100 | 1,3957 |
| 89,30 | 110 | 1,3943 |

[1]) При низких концентрациях 2,2,4-триметилпентана относительная летучесть $\alpha$ уменьшается до 1,048.—*Прим. ред.*

| Концентрация, мол. % | Число теоретических тарелок | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| 93,02 | 120 | 1,3933 |
| 95,51 | 130 | 1,3927 |
| 97,15 | 140 | 1,3923 |
| 98,20 | 150 | 1,3920 |
| 98,86 | 160 | 1,3918 |
| 99,01 | 163 | 1,3918 |

Пояснения к таблице см. на стр. 123 и 163—169.

*Таблица VII/4*

**Результаты испытаний эффективности насадочных и тарельчатых колонок**

*I. Насадочные колонки*

| Тип и форма насадки | Характеристика насадки | | | | | Характеристика колонки | | | ВЭТТ, *см* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | материал | диаметр, *мм* | высота, *мм* | толщина стенки, *мм* | поверхность в 1 *л*, $м^2$ | диаметр колонки, *мм* | поперечное сечение, $см^2$ | высота слоя насадки, *мм* | *а* по Шульце и Штаге [175] | *б* по Зигварту [176] | *в* по Торману [177] | *г* по Майлсу с сотрудниками [152] |
| Кольца Рашига | Стекло | 2,0 | 2,0 | 0,5 | 2,140 | | | | | | | |
| | гладкое | 2,0 | 2,0 | 0,6 | 1,680 | | | | | | | |
| | » | 3,0 | 3,0 | 0,7 | 1,320 | | | | | | 5—7 | |
| | » | 4,0 | 4,0 | 0,6 | 1,109 | | | | | | 6—9 | |
| | » | 4,5 | 4,5 | 0,5 | 1,382 | 24 | 4,5 | 600 | 5,82—9,52 | | | |
| | » | 5,0 | 5,0 | | | 35 | 9,6 | 900 | | 11,1 | 7—12 | |
| | » | 6,0 | 6,0 | | | 20 | 3,1 | 1250 | | 15,5 | 8—14 | |
| | » | 6,5 | 6,5 | 0,5 | 1,109 | 24 | 4,5 | 600 | 5,00—14,3 | | | |
| | » | 10,0 | 10,0 | | | 50 | 19,6 | 950 | | 18,2 | | |
| | Фарфор | 5,5 | 5,5 | 1,1 | | 24 | 4,5 | 600 | 3,69—7,50 | | | |
| | » | 8,0 | 8,0 | 1,1 | | 24 | 4,5 | 600 | 7,07—11,30 | | | |
| | Глина | 10,0 | 10,0 | 1,7 | | 24 | 4,5 | 600 | 7,23—12,80 | | | |
| | Проволочная сетка | 3,0 | 4,0 | | | | | | | | 5 | |
| | » | 5,0 | | | | 20 | 3,1 | 600 | | 4,35 | | |
| Кольца «Прим» | Металл | 2,2 | 2,5 | | | | | | | | 3—5 | |
| Спирали Вильсона | Стекло | 3,0 | 1,5—3,0 | 0,4 | | 24 | 4,5 | 600 | 8,00—13,35 | | | |
| | » | 5,0 | 5,0 | 0,65 | 1,660 | | | | | | 7—12 | |
| | » | 6,33 | | | | 25 | 4,9 | 1067 | | | | 7—9,2 |

| Тип и форма насадки | Характеристика насадки | | | | | Характеристика колонки | | | ВЭТТ, *см* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | материал | диаметр, *мм* | высота, *мм* | толщина стенки, *мм* | поверхность в 1 *л*, *м²* | диаметр колонки, *мм* | поперечное сечение, *см²* | высота слоя насадки, *мм* | *а* по Шульце и Штаге [175] | *б* по Зигварту [176] | *в* по Торману [177] | *г* по Майлсу с сотрудниками [152] |
| Разрезанные стеклянные спирали | Стекло | 2,1 | | | | 10 | 0,8 | 800 | | 4,8 | | |
| | » | 3,1 | | | | 13 | 1,3 | 1260 | | 7,4 | 4—6 | |
| | » | 3,1 | | | | 20 | 3,1 | 1250 | | 9,5 | | |
| | » | 6,33 | | | | 25 | 4,9 | 1067 | | | | 3,6–4,2 |
| Спирали | V2A | 2,0 | 2,0 | 0,2 | 4,547 | 24 | 4,5 | 600 | 1,25—3,32 | | | |
| | » | 4,0 | 4,0 | 0,4 | 1,489 | 24 | 4,5 | 600 | 1,82—5,00 | | 2—5 | |
| Шарики | Стекло гладкое | 3,0 | — | — | | 24 | 4,5 | 600 | 6,00—6,06 | | 5—6 | |
| | | 4,0 | — | — | 0,900 | | | | | | 6—7 | |
| | Стекло матированное | 4,0 | — | — | | 24 | 4,5 | 600 | 5,82—7,22 | | | |
| | Стекло гладкое | 6,0 | — | — | 0,601 | | | | | | | |
| | Стекло матированное | 7,5 | — | — | | 24 | 4,5 | 600 | 3,31—7,50 | | | |
| | Стекло гладкое | 8,0 | — | — | 0,450 | | | | | | | |
| Седловидная насадка | Фарфор | | 4,0 | — | 1,500 | | | | | | | |
| | » | | 6,33 | — | 1,150 | 25 | 4,9 | 1067 | | | | 3,8—4,7 |
| | » | | 10,0 | — | 0,720 | | | | | | | |

**Условия определения числа теоретических тарелок: *а* — см. [175]; *б* — другие характеристики не приведены; *в* — меньшие значения ВЭТТ соответствуют небольшим нагрузкам, бо́льшие — более высоким нагрузкам; *г* — эталонные смеси *н*-гептан—метилциклогексан и *н*-додекан—циклогексилциклопентан; значения ВЭТТ относятся к различным давлениям и к средней плотности орошения.**

*Продолжение таблицы VII/4*

*II. Тарельчатые колонки* [146]

| Колонки | Расстояние между тарелками, *мм* | Диаметр колонки, *мм* | Количество жидкости на тарелке, *мл* | Коэффициент полезного действия (к. п. д.) тарелки [1]), % |
|---|---|---|---|---|
| Гроля—Олдершоу | 25 | 25 | ~1—2 | 80—90 |
| Зигварта | 65 | 50 | ~7,5 | 100—110 |
| Бруна | 20—40 | 25 | 0,7—1,4 | 70—100 |
| Грайнера и Фридрихса | 40 | 45 | ~2—2,5 | 64—66 |

[1]) Приведенные значения к. п. д. нельзя сравнивать: они дают только приближенное представление о значении ВЭТТ.

*Таблица VIII/4*

**Номограмма Шумахера для определения предельных скоростей пара для насадок**

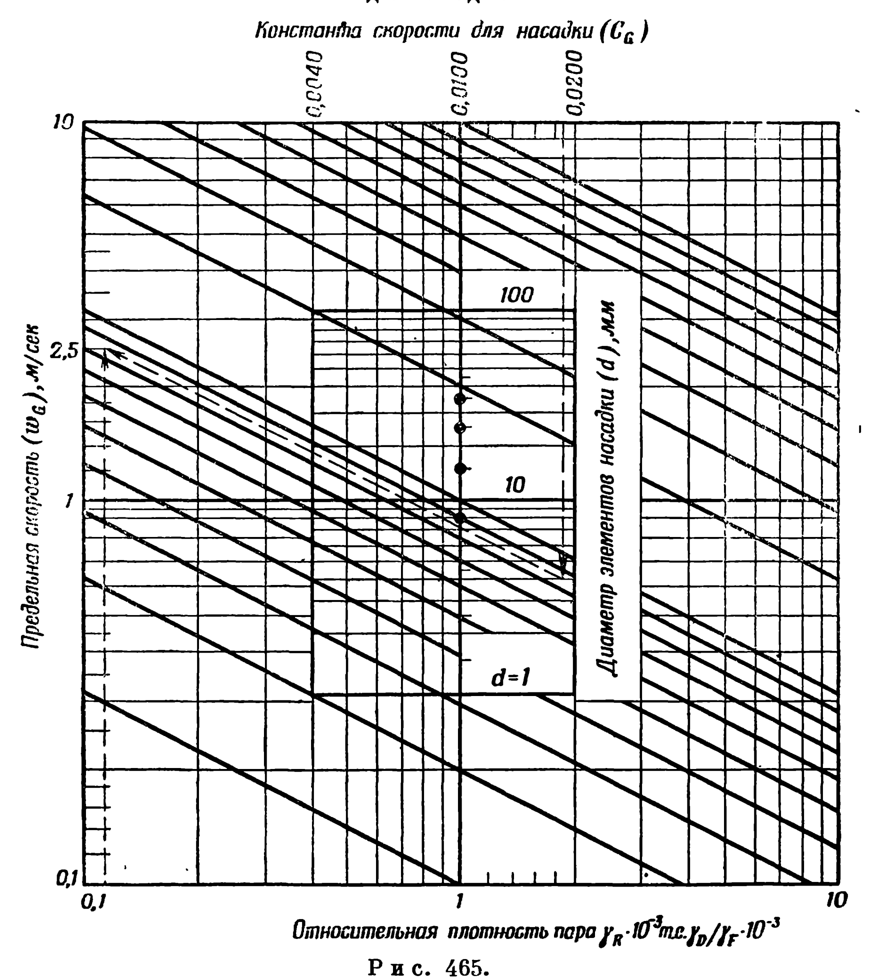



Рис. 465.

Пояснения к таблице см. на стр. 194—195.

*Таблица IX/4*

**Номограмма Хойслера для корректировки показаний барометра**

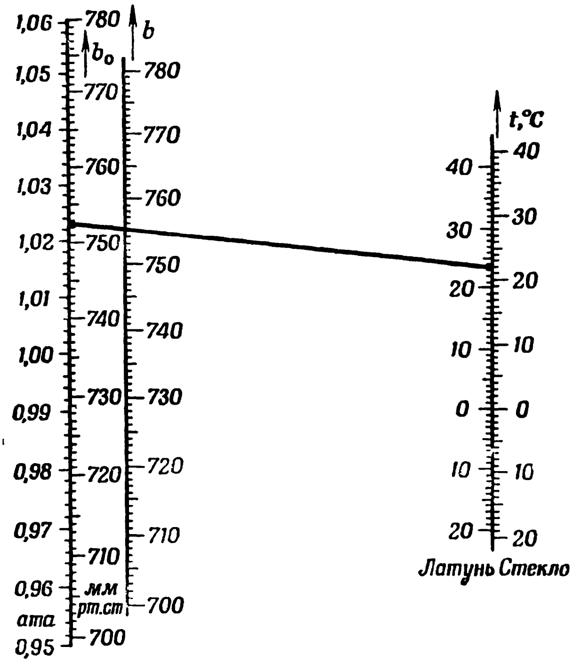



Рис. 466.

Обозначения:

$t$ — температура в помещении;

$b$ — показание барометра;

$b_0$ — скорректированное показание барометра.

Пояснения к таблице см. на стр. 206.

*Таблица I/5*

**Номограмма Подбильняка для определения минимального числа теоретических тарелок для низкотемпературной ректификации при $v = \infty$**

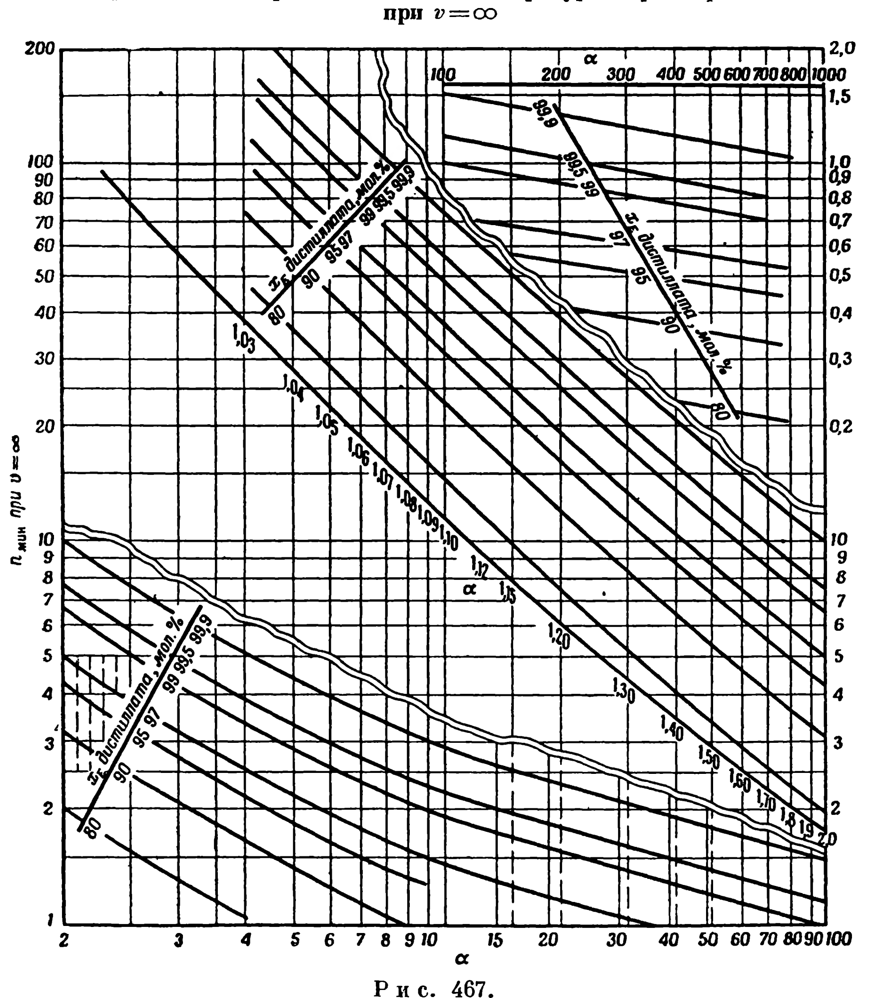



Рис. 467.

Пояснения к таблице см. на стр. 288.

*Таблица II/5*

**Номограмма Гарриса для определения размеров вакуумных коммуникаций**

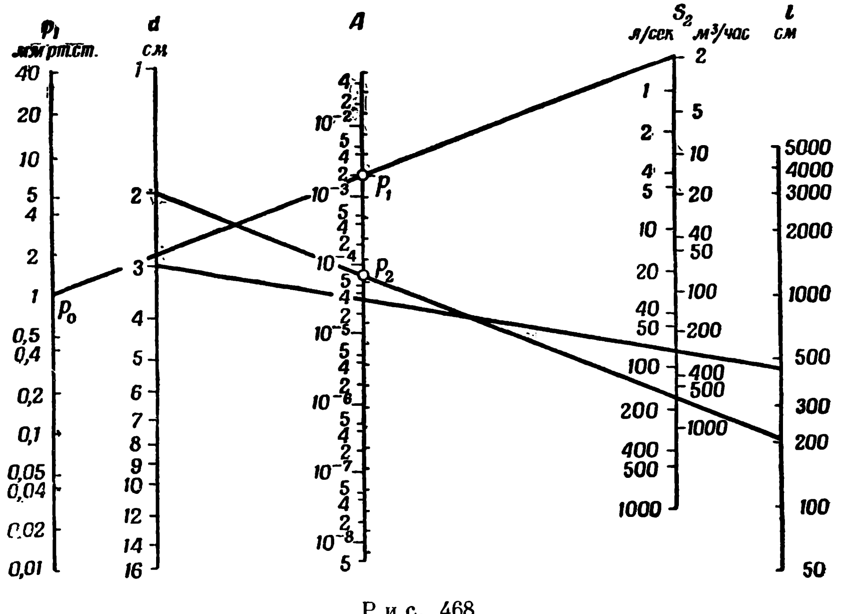



Рис. 468.

Пояснения к таблице см. на стр. 294.

*Таблица I/6*

**Классификация жидкостей по водородным связям**

а) Классы по Эвелу [26]

| Классы | Тип молекул | Примеры |
|---|---|---|
| I | Молекулы, способные образовывать трехмерную структуру с сильными водородными связями | $H_2O$, многоатомные спирты, аминоспирты, оксикислоты, полифенолы, гидроксиламин и т. д. |
| II | Молекулы, содержащие как активные атомы водорода, так и электроотрицательные атомы со свободными парами электронов (O, N, F) | Спирты, кислоты, фенолы, первичные и вторичные амины, оксимы, нитросоединения, нитрилы с атомами водорода в α-положении, аммиак, гидразин, фтористый и цианистый водород и т. д. |
| III | Молекулы, содержащие только электроотрицательные атомы и не содержащие активных атомов водорода | Простые эфиры, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, третичные амины, пиридин, нитросоединения и нитрилы, не имеющие атома водорода в α-положении, и т. д. |
| IV | Молекулы с активными атомами водорода, но без электроотрицательных атомов | $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$, $CH_3CHCl_2$, $CH_2Cl—CH_2Cl$, $CH_2Cl—CHCl_2$ и т. д. |
| V | Молекулы, не способные образовывать водородные связи | Углеводороды, $CS_2$, $CCl_4$, сульфиды, меркаптаны, металлоиды и т. д. |

б) Ожидаемое отклонение от закона Рауля

| Классы | Отклонение | Водородные связи |
|---|---|---|
| I+V<br>II+V | Всегда положительное; I+V часто образуют смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов | Ослабляются |
| III+IV | Всегда отрицательное | Образуются |
| I+IV<br>II+IV | Всегда положительное; I+IV часто образуют смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов | Частично ослабляются, частично образуются вновь; первый эффект преобладает |

*Продолжение табл. 116*

| Классы | Отклонение | Водородные связи |
|---|---|---|
| I+I, I+II, I+III, II+II, II+III | Обычно положительное, но возможно и отрицательное; иногда образуется азеотроп с максимумом на кривой кипения | Частично ослабляются, частично образуются вновь |
| III+III, III+V, IV+IV, IV+V, V+V | Квази-идеальные системы; отсутствие отклонения или слабое положительное отклонение; изредка образуются азеотропы с минимумом на кривой кипения | Отсутствуют |

в) Классификация веществ, образующих азеотропные смеси с максимумом на кривой кипения

| Компоненты | Примеры |
|---|---|
| 1. Вода<br>2. Сильные кислоты | Вода с HCl, HBr, HJ, $HNO_3$ |
| 1. Вода<br>2. Ассоциированные жидкости | Вода с муравьиной кислотой, этилендиамином |
| 1. Жидкости класса III<br>2. Неассоциированные жидкости | Ацетон — хлороформ, циклогексанон — бромоформ, бутилацетат — 1,2,2-трихлорпропан |
| 1 Органические кислоты<br>2. Амины | Уксусная кислота — триэтиламин, пропионовая кислота — пиридин |
| 1. Фенолы<br>2. Амины | Фенол — анилин, *о*-крезол — диметиланилин |
| 1. Органические кислоты<br>2. Кислородсодержащие соединения класса III | Муравьиная кислота — диэтилкетон, масляная кислота — циклогексанон |

*Продолжение табл. I/6*

| Компоненты | Примеры |
| --- | --- |
| 1. Фенолы<br>2. Кислородсодержащие соединения класса III | Фенол — метилгексилкетон, *о*-крезол — этилоксалат |
| 1. Фенолы<br>2. Спирты | Фенол — *н*-октиловый спирт, *о*-крезол — гликоль |

Пояснения к таблице см. на стр. 340.

*Таблица 117*

**Характеристика роторных колонок (см. также табл. 36)**

| Тип ротора | Высота колонки, *см* | Диаметр колонки, *мм* | Число теоретических тарелок | ВЭТТ, *см* | Нагрузка, *мл/час* | *a* | Скорость вращения ротора, об/мин | Динамическая задержка. Перепад давления | Примечания | Ссылка на литературу к главе 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Цилиндр** | | | 43 | 1,2 | 690 | | 2600 | 0,17 *мл* на 1 теоретическую тарелку. Перепад давления 0,5 *мм* рт. ст. на 43 теоретические тарелки | Зазор 1 *мм* (между ротором и неподвижным корпусом.—*Ред.*) | 39 |
| **Цилиндр** | | 12 | | 1,7 | 100 | ∞ | 800 | | Зазор 1—2 *мм* | 54 |
| **Цилиндр** | | 50 | | 0,9 | 300 | ∞ | 6000 | | Зазор 1 *мм* | |
| **Цилиндр** | 58,4 | 74,4 | 62 | 0,935 | 3000 | | 4000 | 17,5 *мл*, перепад давления 2,0 *мм* рт. ст. | Зазор 1,09 *мм* | 45 |
| **Вращающийся конденсатор** | 80 | | 18 | 4,45 | | | | Перепад давления 0,2—0,5 *мм* рт. ст. | | 43 |

| Тип ротора | Высота колонки, *см* | Диаметр колонки, *мм* | Число теоретических тарелок | ВЭТТ, *см* | Нагрузка, *мл/час* | *v* | Скорость вращения ротора, об/мин | Динамическая задержка. Перепад давления | Примечании | Ссылка на литературу к главе 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Вращающийся конденсатор | 100 | 75 | 38,9 | 2,56 | 210 | 5 | | | Ротор длиной 1 *м* и диаметром 25 *мм*. Соотношение количеств тепла, подведенных по высоте колонки и в кубе, 20 : 1 | 44 |
| Конические сегменты | 1070 | | 500 | 2 | | | 250/1500 | | 621 вращающийся элемент | 40 |
| Конические сегменты | | | | 1,28 | 60 (по флегме) | | 700/1700 | | 125 вращающихся конусов | 55 |
| Конические сегменты | | | | 0,93 | 280 (по флегме) | | | | 124 неподвижных конуса | 56 |
| Конические сегменты | 451 | От 200 до 240 | | | | | 320 | | 175 пар конических сегментов | 49 |

Пояснение к таблице см на стр. 391—399.

*Таблица II/7*

**Характеристика различных конденсаторов по измерениям Эйхгорна [62]**

| Тип конденсатора | DIN | Длина, *мм* | Охлаждающая поверхность, *см²* | Длина рубашки, *мм* | Внешний диаметр рубашки конденсатора, *мм* | Внутренний диаметр трубки конденсатора, *мм* | Толщина стенки трубки конденсатора, *мм* | Коэффициент теплопередачи, *кал/см²·мин·°С* | Теплосъем конденсатора, *кал/мин·°С* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Холодильник Либиха | 12 575 | 200 | 80 | 195 | 25 | 13 | 0,9 | 1,08 | 86,4 |
| | | 400 | 159 | 390 | 25 | 13 | 0,9 | 0,99 | 157 |
| | | 700 | 285 | 700 | 34 | 13 | 1,2 | 0,698 | 199 |
| | | 1000 | 425 | 1000 | 34 | 13,5 | 1,2 | 0,652 | 277 |
| Шариковый холодильник | 12 580 | 200 | 124,5 | 210 | 36 | 13 | 1,2 | 1,05 | 131 |
| | | 300 | 227 | 320 | 39,5 | 12,5 | 1,2 | 1,02 | 232 |
| | | 400 | 288 | 400 | 40 | 13 | 1,2 | 0,725 | 209 |
| Змеевиковый холодильник | 12 585 | 200 | 120 | 200 | 39 | 7,5 | 0,9 | 1,24 | 149 |
| | | 300 | 200 | 300 | 39 | 7,5 | 0,9 | 0,87 | 174 |
| Холодильник Димрота | 12 591 | 200 | 180 | 240 | 35 | 7 | 0,8 | 1,5 | 270 |
| | | 300 | 310 | 350 | 35 | 7 | 0,8 | 1,42 | 440 |
| Холодильник Штеделера | 12 590 | | 295 | 250 | 90 | 7,5 | 1,0 | 0,945 | 278 |
| Интенсивный холодильник | | 200 | 220 | 200 | 40,5 | 28/18 | 1,0 | 0,995 | 199 |
| Шариковый холодильник Сокслета | | | 200 | 120 | 120 | 70/35 | 1,0 | 0,87 | 174 |
| Иенский холодильник с волнистой трубкой | | | 1137 | 410 | 51 | | 1,2 | 0,575 | 654 |
| Винтовой холодильник Фридрихса | | | 205 | 170 | 45 | | | 1,25 | 256 |
| Спиральный холодильник Бахмана | | | 435 | 250 | 45 | 3,5 | 0,7 | 0,533 | 232 |

Пояснения к таблице см. на стр 400—404.

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ